## BEST AVAILABLE COPY

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro



### 

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 21. März 2002 (21.03.2002)

**PCT** 

# (10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 02/23642 A2

(51) Internationale Patentklassifikation7:

. . .

W O 02/20042 A2

(21) Internationales Aktenzeichen:

H01L 35/08 PCT/EP01/09861 [DE/DE]; obere Dorfstrasse 18, 79395 Neuenburg (DE). LAMBRECHT, Armin [DE/DE]; Mühlenweg 10, 79232 March (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:

27. August 2001 (27.08.2001)

(74) Anwalt: GRÜNECKER, KINKELDEY, STOCK-MAIR & SCHWANHÄUSSER; Maximilianstr. 58, 80538 München (DE).

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

100 45 419.4 14. September 2000 (14.09.2000) D

(81) Bestimmungsstaaten (national): CA, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V. [DE/DE]; Leonrodstrasse 68, 80636 München (DE).

#### Veröffentlicht:

 ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): NURNUS, Joachim

(54) Title: THERMOELECTRICAL COMPONENT AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF AND METHOD AND DEVICE FOR THE PRODUCTION OF SAID THERMOELECTRIC COMPONENT

(54) Bezeichnung: THERMOELEKTRISCHES BAUELEMENT UND VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG SOWIE VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUM TRENNEN UND TRANSFERIEREN VON LAGENMATERIALIEN ZUR HERSTELLUNG EINES SOLCHEN THERMOELEKTRISCHEN BAUELEMENTS

(57) Abstract: The invention relates to devices for the production of a thermoelectric component, which is of such a form, in terms of the power characteristics of conventional thermogenerators, as to be particularly suitable for low powers and relatively high voltages and economically producible. According to the invention, at least two electrically coupled semiconductor components or a semiconductor component and a metal layer are connected on an insulating substrate, whereby the substrate is a flexible film element. The invention further relates to a method for production of such a thermoelectric component.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Einrichtungen, um ein thermoelektrisches Bauelement zu schaffen, das je nach Bauform in den Leistungsmerkmalen herkömmlicher Thermogeneratoren, insbesondere für kleine Leistungen und relativ hohe Spannungen geeignet ist, und dabei kostengünstig herstellbar ist, und es wird vorgeschlagen, zumindest zwei elektrisch miteinander gekoppelte Halbleiterkomponenten oder eine Halbleiterkomponente und eine Metallschicht auf zumindest einem isolierenden Substrat zu verbinden, wobei das Substrat ein flexibles Folienelement ist; auch wird ein Verfahren zur Herstellung solches thermoelektrischen Bauelementes vorgeschlagen.

02/23642 A2

Thermoelektrisches Bauelement und Verfahren zu seiner Herstellung sowie Verfahren und Vorrichtung zum Trennen und Transferieren von Lagenmaterialien zur Herstellung eines solchen thermoelektrischen Bauelementes

Die Erfindung betrifft ein thermoelektrisches Bauelement und Verfahren zu seiner Herstellung. Darüber hinaus betrifft die Erfindung ein Verfahren und Vorrichtung zum Trennen und Transferieren von Lagenmaterialien zur Herstellung eines solchen thermoelektrischen Bauelementes

Thermoelektrische Bauelemente finden im Zuge der voranschreitenden Miniaturisierung immer größere Einsatzgebiete. Beispielsweise ist ein thermoelektrisches Bauteil in Form eines Thermogenerators in einer Armbanduhr von Citizen Watch Co., Ltd. als Stromquelle eingebaut.

Der größte Vorteil thermoelektrischer Bauelemente ist das Fehlen mechanisch bewegter Teile und die hieraus resultierende hohe Zuverlässigkeit und Wartungsfreiheit. Da es sich bei diesen Bauelementen prinzipiell um Wärmekraftmaschinen handelt, ist ihre Effektivität durch den Camot-Wirkungsgrad nach oben beschränkt. Im Bereich einer Raumtemperaturumgebung lässt sich so z.B. mit einem Thermogenerator aus einer Temperaturdifferenz von 6 °K (30 K) ein Wirkungsgrad von maximal 2 % (10 %) erzielen.

Weiterhin ist dieser Wirkungsgrad durch die in den Generatoren verwendeten Materialien begrenzt. Dieser Beitrag kann durch die sogenannte thermoelektrische Güteziffer Z der verwendeten Materialien beschrieben werden (größere Güteziffer = höherer Wirkungsgrad). Die Abhängigkeit der Nutzbarkeit der verwendeten Materialien von der Güteziffer ist bei allen thermoelektrischen Bauelementen ähnlich.

Im Bereich von Raumtemperaturumgebungen werden heute für thermoelektrische Anwendungen meist binäre, ternäre und teilweise auch quaternäre V-VI-Halbleitermaterialien verwendet. Standardmaterialien sind hier wegen ihrer hohen Güteziffer (Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>)<sub>2</sub>(Te<sub>1-y</sub>Se<sub>y</sub>)<sub>3</sub>-Verbindungen.

Da diese Materialien aufgrund ihrer Kristallstruktur stark anisotrope mechanische und elektrische Eigenschaften haben, ist auch die Güterziffer Z stark von der verwendeten

BNSDOCID: <WO\_\_\_\_0223642A2\_L>

Kristallorientierung abhängig. Die Güterziffer in der c-Ebene der V-VI-Halbleiter ist etwa um einen Faktor zwei größer als die in der Richtung senkrecht dazu. Aufgrund dieser starken Unterschiede werden einkristalline oder zumindest stark texturierte V-VI-Materialien zur Herstellung von thermoelektrischen Bauelementen verwendet. Die Materialien werden z.B. bei thermoelektrischen Generatoren so eingebaut, daß der Temperaturgradient entlang der Richtung mit den besseren Materialeigenschaften an den Generator angelegt wird (c-Ebene).

Aus der DE 69 00 274 U ist beispielsweise ein Thermogenerator bekannt, bei dem auf eine isolierende Trägerschicht abwechselnd Thermoelementschenkel aus unterschiedlichen Materialien meanderförmig aufgedampft sind, was jedoch nur einen Betrieb mit eingeschränktem Wirkungsgrad gestattet.

Daneben ist aus der WO 98/44 562 eine thermoelektrische Vorrichtung sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung bekannt, wobei großflächig verschiedenartige p- und n-datierte Halbleiter-Segmente auf Trägerplatten angeordnet sind und zu einem Thermogenerator zusammengeschaltet werden. Die Herstellung und Anordnung der einzelnen Segmente ist jedoch aufwendig und nicht universell einsetzbar.

Ein weiterer Thermogenerator ist in der WO 00/48 255 gezeigt. Dieser ist rohrförmig ausgebildet, wobei einzelne Thermoelemente auf einem keramischen Trägermaterial angeordnet sind. Auch dieser Thermogenerator ist nur beschränkt einsetzbar und kompliziert zu fertigen.

Bei Thermogeneratoren ist die entnommene Leistung proportional zu der Fläche und umgekehrt proportional zur Länge der Thermoschenkel. Daher ist der Aufbau eines Generators für hohe Leistungen kein Problem, da man durch Reihen- und Parallelschaltungen von Thermoelementen die gewünschten Spannungen und Leistungen variieren kann.

Benötigt man jedoch kleine Leistungen bei hoher Spannung, so bedingt eine Reduktion der Leistung auch eine Reduktion der Spannung. Man benötigt in diesem Fall also Thermoelemente, die eine nahezu nadelförmige Geometrie aufweisen: Die Länge der Thermoelemente muss, verglichen mit der Querschnittsfläche, sehr groß sein. Aufgrund

der mechanischen Anisotropien der Materialien ist die Realisierung dieser Geometrien unter Beibehaltung der einkristallinen Materialqualität kompliziert, da die zerbrechliche Beschaffenheit der bekannten thermoelektrischen Halbleitermaterialien die Herstellung solcher Thermoelemente stark einschränkt, die kleine Durchmesserabschnitte aufweisen.

Beispielsweise bewegen sich Bauteilbreiten von 0,06 cm bei Bismut-Tellurit und Blei-Tellurit bereits im Grenzbereich der heutigen Fertigungsmöglichkeiten.

Zwar ist aus der DE 12 12 607 bekannt, Thermoelementschenkel aus durch Abspalten gewonnenen Halbleiterkristallen zu fertigen, jedoch fehlen hierzu jegliche Hinweise zur praktischen Ausführung eines solchen Verfahrens.

Da die gewünschten Eigenschaften von V-VI-Materialien, die als Ausgangsmaterialien für thermoelektrische Bauelemente dienen, durch die Kristallstruktur der Materialien gegeben sind, werden in den meisten Fällen gängige Kristallzuchtverfahren zur Herstellung dieser Materialien angewandt. Die derart gezüchteten Materialien werden sodann in Stücke geschnitten, so daß die resultierenden Einzelteile die für die jeweilige Anwendung gewünschten Eigenschaften in der für die jeweilige Anwendung benötigten Richtung aufweisen.

Bei gängigen Abscheideverfahren wachsen V-VI-Materialien aufgrund ihrer Kristallstruktur in der Regel mit den van-der-Waals-Ebenen, entlang derer diese Materialien die
besseren Eigenschaften aufweisen, parallel zur in der Regel einkristallinen Unterlage. Im
Fall von lateralen Strukturen werden die Materialien durch Strukturierung weiterbehandelt.

Wie jedoch bereits beschrieben, ist es äußerst problematisch, thermoelektrische Bauelemente zu fertigen, die bei kleiner Leistung für hohe Spannungen geeignet sind. Außerdem sind solche thermoelektrische Bauelemente extrem bruchgefährdet.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein thermoelektrisches Bauelement zu schaffen, das je nach Bauform neben den Leitungsmerkmalen herkömmlicher Thermo-

WO 02/23642 PCT/EP01/09861

generatoren insbesondere für kleine Leistungen und relativ hohe Spannungen geeignet und dabei kostengünstig zu fertigen ist.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein thermoelektrisches Bauelement gelöst, das die Merkmale des Anspruches 1 aufweist.

Bevorzugte Ausführungsbeispiele der Erfindung sind in den Unteransprüchen 2 bis 15 dargelegt.

Hierbei weist das erfindungsgemäße thermoelektrische Bauelement den Vorteil auf, daß es als thermoelektrischer Generator, als Peltier-Kühler und als Detektor ausgebildet bzw. eingesetzt werden kann.

Darüber hinaus liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein kostengünstiges Verfahren zur Herstellung eines thermoelektrischen Bauelementes zu schaffen, das je nach Bauform neben den Leistungsmerkmalen herkömmlicher Thermogeometrien insbesondere für kleine Leistungen und relativ hohe Spannungen geeignet ist.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren gelöst, das die Merkmale des Anspruches 28 aufweist.

Weitere bevorzugte Ausführungsformen dieses Verfahrens sind in den Unteransprüchen 29 bis 35 dargelegt.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung thermoelektrischer Bauelemente ermöglicht hierbei die Präparation für V-VI-Materialien und lässt nahezu beliebige Verhältnisse von Fläche zu Länge der thermoelektrischen Bauelemente unter gleichzeitiger Erhaltung der einkristallinen Materialeigenschaften zu. Dadurch lassen sich auch nahezu "nadelförmige" Geometrien bzw. solche, die diesen in ihrer Wirkung entsprechen, realisieren.

Des Weiteren können die Kosten der Herstellung erheblich reduziert werden:

Durch die Kombination kostengünstiger, bekannter und einfacher Kristallzuchtverfahren

BNSDOCID: «WO

0223642A2 | >

mit erfindungsgemäßen Klebetechniken lassen sich Strukturen realisieren, die sonst nur durch Dünn- oder Dickschicht-Abscheideverfahren mit anschließender Strukturierung realisiert werden können. Hierbei werden die thermoelektrischen Bauelemente aus stabförmigen Körpem (TE-Stäbe) durch Teilung quer zu deren Längsachse gefertigt. Die TE-Stäbe werden aus kristallinen Blöcken herausgeschnitten. Auch können die einzelnen verwendeten TE-Stäbe bereits so hergestellt werden, daß die van-der-Waals-Ebenen quer zur Stablängsachse liegen und die in der späteren Anwendung geforderten lateralen Abmessungen haben.

Darüber hinaus weisen die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten thermoelektrischen Bauelemente eine verbesserte Materialqualität auf:

Werden beispielsweise kleine Schichtdicken benötigt, hat man mit dem erfindungsgemäßen Abhebeverfahren die Möglichkeit, die hohe Materialqualität der einkristallinen Ausgangsmaterialien auf die dünnen Schichten zu übertragen. Bei herkömmlichen Dünnschichtabscheidungen dieser Materialien ist dies nur mit wenigen speziellen Substraten, die häufig für die Anwendung unbrauchbar sind, möglich.

Wesentlich ist weiterhin, daß durch das erfindungsgemäße Verfahren neue, kleinere, kostengünstigere und leistungsfähigere thermoelektrische Bauelemente aus hocheffizienten einkristallinen Materialien hergestellt werden können.

Derartige Materialien, die für die Herstellung leistungsfähigerer thermoelektrischer Bauelemente infrage kommen, zählen zu einer Gruppe von Materialien, die im folgenden als
Lagenmaterialien bezeichnet wird. Hierunter sind Materialien, insbesondere Kristallmaterialien, zu verstehen, die einzelne parallele Schichtebenen aufweisen, wobei in diesen
Schichtebenen starke Bindungen bestehen, und wobei die einzelnen Schichtebenen zu
benachbarten Schichtebenen über schwache Bindungen gekoppelt sind. Hierbei können
die starken Bindungen, beispielsweise Bindungen in Form einer metallischen Atomgitterstruktur sein, und die schwachen Bindungen beispielsweise durch Van-der-Waalsche
Kräfte hervorgerufen werden. Die Bezeichnung von Lagenmaterialien ist jedoch keinesfalls auf metallische Materialien oder Halbleiter beschränkt. Auch ist die Bezeichnung
schwache bzw. starke Bindungen keineswegs auf Bindungen zwischen einzelnen Atomen beschränkt.

Unter den Lagenmaterialien sind auch solche Materialien zu verstehen, die einen schichtförmigen Aufbau besitzen, wobei die Bindungen in den einzelnen Schichtebenen, beispielsweise auf molekularer Basis oder zwischen größeren Einheiten erfolgt. Einzig wesentlich für die Kennzeichnung von Lagenmaterialien ist, daß unterschiedlich starke Bindungen in einer Querschnittsebene des Materials im Vergleich zu einer Richtung bestehen, die nicht in dieser Ebene liegt.

Der spezielle Aufbau solcher Lagenmaterialien ermöglicht es, die unterschiedlich starken Bindungen der Elementarbauteile (oder größeren Baustoffe des Materials) auszunutzen, um so eine atomar glatte oder quasi atomar glatte Trennung einzelner Lagenebenen parallel zur Richtung der starken Bindungen zu erreichen. Im folgenden findet der Begriff Lagenmaterial auch für einen zur Weiterverarbeitung vorgefertigten Körper mit mehreren parallelen Schnittebenen aus Lagenmaterial Verwendung.

Der Erfindung liegt ferner die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Trennen und Transferieren von Lagenmaterialien, insbesondere kristallinen Lagenmaterialien, zur Herstellung thermoelektrischer Bauelemente zu schaffen, um diese kostengünstiger als bisher zu fertigen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren gelöst, das die Merkmale des Anspruches 16 aufweist.

Bevorzugte Ausführungsformen sind in den Unteransprüchen 17 bis 27 dargelegt. Daneben wird diese Aufgabe durch eine Vorrichtung gelöst, die die Merkmale des Anspruches 36 aufweist.

Vorteilhafte Ausführungsformen sind in den Unteransprüchen 37 bis 41 dargelegt.

Das erfindungsgemäße Verfahren zum Trennen und Transferieren von Lagenmaterialien ermöglicht den Einsatz dieser Lagenmaterialien dort, wo bisher über aufwendige Prozessoptimierung versucht wurde, mittels Schichtabscheideverfahren dieselbe Materialqualität zu erreichen.

Das beschriebene Verfahren ist zur Herstellung thermoelektrischer Bauelemente auch für andere Lagenmaterialien, insbesondere auch für solche, die Van-der-Waals-Bindungen aufweisen, einsetzbar. (Beispiele: Schmierstoffe wie MoS<sub>2</sub>, WSe<sub>2</sub>, isolierende Schichtmaterialien wie Glimmer).

Weiterhin kann zumindest eine der in Frage kommenden Halbleiterkomponenten auch aus Metall sein, insbesondere sind Thermoelemente aus poly-Silizium/ Aluminium denkbar.

Das erfindungsgemäße Verfahren läßt in einer weiteren Ausbildung auch den Transfer von einem Stapel auf den nächsten zu. In dieser Ausbildung lassen sich durch ein geeignetes Ablegen des abgetrennten Materialstückes auf einem zweiten Träger (auch Kristallstab) auch neue Kombinationen (p/n/p/n-Schichtstapel) realisieren.

Daher sind das Verfahren und die Vorrichtung zum Trennen und Transferieren von Lagenmaterialien direkt oder in angepaßter Form auch für die eingangs beschriebenen Dick- und Dünnschichtverfahren einsetzbar, bei denen eine Schichtkomponente oder ein Halbleiter- oder Metallelement auf speziellen Unterlagen abgeschieden werden. Das Transferverfahren ist hierbei zur Aufnahme des Elements oder der Komponente von der Unterlage verwendbar und kann die aufgenommenen Elemente zwischenlagem und transferieren.

Im Folgenden wird die Erfindung anhand bevorzugter Ausführungsformen und Verfahrensabschnitte unter Bezugnahme auf die Zeichnung ausführlich beschrieben. In der Zeichnung zeigt:

Fig. 1a eine perspektivische Ansicht eines gezogenen Einkristalls;
Fig. 1b eine perspektivische Ansicht eines aus dem Einkristall gesägten quaderförmigen Stabes;
Fig. 2a eine Querschnittsansicht eines in Fig. 1b dargestellten Stabes, der in eine Halterung eingeklebt ist;
Fig. 2b eine Draufsicht auf den in die Halterung eingeklebten Stabes;
Fig. 3 eine perspektivische Ansicht eines abgedünnten oder planarisierten Stabes, der an Teilen seiner Seitenflächen mit einer ersten Schicht einer Abschattung (Photolack) beschichtet ist;

Fig. 4a	eine Querschnittsansicht durch den Stabe mit aufgebrachter Diffusions-
	sperrschicht und einer zweiten Abschattung;
Fig. 4b	eine Längsschnittansicht durch den Stab mit aufgebrachter Diffusions-
	sperrschicht, bei dem die zweite Schicht der Abschattungen abgewandel-
	ter Form aufgebracht ist (nicht über die gesamte Länge des Stabes);
Fig. 5	eine perspektivische Ansicht des Stabes nach Entfernen der Abschattun-
	gen und nach Aufbringen des Kontaktmaterials auf die Diffusionssperre an
	den Stimseiten des Stabes;
Fig. 6a	eine Seitenansicht des Stabes mit aufgebrachter Diffusionssperre und
	Kontaktmaterial, bei dem Sollbruchstellen entsprechend eines ersten Ver-
	fahrens mittels Sägen ausgebildet sind;
Fig. 6b	eine Ansicht einer Stirnseite des in Fig. 6a dargestellten Stabes;
Fig. 7a	eine Darstellung eines alternativen Verfahrens zur Ausbildung von Soll-
	bruchstellen mittels Laserschnitt;
Fig. 7b,c	eine Darstellung eines weiteren Verfahrens zur Ausbildung von Sollbruch-
	stellen mittels Photolithographie und anschließendem Ätzvorgang;
Fig. 8a,b,c	eine Prinzipdarstellung des Ablösens von Schichten entlang der Sollbruch-
	stellen entsprechend einem ersten Verfahren mittels Spalten durch eine
	Klinge;
Fig. 9	eine Prinzipdarstellung des Ablösens von Schichten entlang der Sollbruch-
	stelle nach einem anderen Verfahren mittels thermischer Spannungen;
Fig. 10a,b	eine Prinzipdarstellung durch den in den Fig. 8, 9 dargestellten
	Halter für klebende Substratstreifen im Quer- und Längsschnitt;
Fig. 11a	eine Draufsicht auf einen Substratstreifen entsprechend einer ersten Aus-
	führungsform, bei der Kontaktelemente auf der Oberfläche aufgebracht
	sind;
Fig. 11b	eine Querschnittsansicht entlang einer Linie A-B des in Fig. 11a darge-
	stellten Substratstreifens,
Fig. 12	eine Draufsicht auf einen Substratstreifen entsprechend einer zweiten
	Ausführungsform;
Fig. 13a	eine Draufsicht auf einen Substratstreifen entsprechend einer dritten Aus-
	führungsform;
Fig. 13b	ein Querschnitt eines Substratstreifens entsprechend einer vierten Ausfüh
	rungsform mit mehreren Schichten;

Fig. 14a	eine Schnittdarstellung durch einen Substratstreifen der ersten Ausfüh-
	rungsform entsprechend Fig. 11b, auf dem ein Schichtelement des Stabes befestigt ist;
Fig. 14b	eine Prinzipdarstellung einer Vorrichtung, mittels der diesen Substratstrei-
	fen entlang seiner Längsachse zweifach abgewinkelt wird;
Fig. 14c	eine Draufsicht auf den in Fig. 14a dargestellten Substratstreifen in bereits
	abgewinkelter Form, bei dem die Kontaktelemente des Substratstreifens
	mit den aufgeklebten Schichtelementen verbunden sind;
Fig. 15a	eine Draufsicht auf eine bestückte Substratfolie der dritten Ausführungs-
	form;
Fig. 15b	eine Draufsicht auf eine doppelseitige Klebefolie mit Schutzfolie und Aus-
	sparungen;
Fig. 15c	eine Querschnittsansicht entlang der Linie A-B durch die in Fig. 15b darge-
	stellte Folie;
Fig. 15d	eine Querschnittsansicht der in den Figuren 15a, 15b und 15c dargestell-
	ten Folien, fertig bestückt, noch vor dem Aufbringen der Kontaktver-
	bindungen zwischen den Schichtelementen;
Fig. 16a	eine Draufsicht auf eine Schattenmaske mit Aussparungen;
Fig. 16b	eine Draufsicht auf eine doppelseitige Klebefolie mit anders angeordneten
	Aussparungen;
Fig. 16c	eine Systemdarstellung des Zusammenfügens zweier Substratfolien mit
	elektrischen Kontakten und Schichtelementen;
Fig. 16d	eine Querschnittsansicht eines gemäß Fig. 16c zusammengefügten und
	mit Kontakten versehenen TE-Elementes;
Fig. 17a	eine perspektivische Ansicht eines aufgerollten Substratstreifens mit fertig
	aufgebrachten Schichtelementen;
Fig. 17b	eine Querschnittsansicht einer Ausführungsform, bei der mehrere Sub-
	stratstreifen mit flexiblen Elementen miteinander verbunden sind;
Fig. 17c	eine perspektivische Prinzipdarstellung eines auf eine gekrümmte Oberflä-
	che aufgeklebten, fertig bestückten Substratstreifens;
Fig. 18a	eine perspektivische Ansicht einer weiteren Anordnungsform der Substrat-
	streifen in "Wellpappe"-Form; und
Fig. 18b,c	Details der in Fig. 18a gezeigten Anordnung.

WO 02/23642 PCT/EP01/09861

Zunächst wird ein Verfahren zur Herstellung von thermoelektrischen p-n-Übergängen beschrieben, welches die kostengünstige Herstellung von thermoelektrischen Materialien für Raumtemperaturanwendungen (Bi-Sb-Te-Se) über gängige Kristallzuchtverfahren mit einer neuen Transfertechnik zur Präparation dünner Schichten verbindet:

Dünne V-VI-Schichten können aufgrund ihrer komplizierten Kristallstruktur nur mit aufwendigen Abscheideverfahren erhalten werden. Je nach Weiterverarbeitung lassen sich aus den erzeugten thermoelektrischen p-n-Übergängen Generatoren, Peltier-Kühler oder Detektoren herstellen.

Der hier beschriebene Herstellungsablauf für thermoelektrische p-n-Übergänge nutzt die mechanischen Anisotropien der V-VI-Materialien aus. Die benötigten V-VI-Materialien besitzen alle eine Lagenstruktur. Die Atome in einer Lage (c-Ebene) werden durch starke Bindungen zusammengehalten. Innerhalb dieser Lagen (c-Ebene) haben die Materialien eine gute Stabilität. Jedoch werden die einzelnen Lagen durch schwache van-der-Waals-Bindungen zusammengehalten (van-der-Waals-Materialien). Daher können diese Materialien entlang der Lagen leicht gespalten werden.

Gleichzeitig liegen die besseren thermoelektrischen Eigenschaften ebenfalls in der c-Ebene, d.h. parallel zu den Lagen.

In einem vorbereitenden Verfahrensschritt wird das zu verarbeitende Kristallmaterial als ein sogenannter Einkristall  $[(Bi_{1-x}Sb_x)_2 (Te_{1-y}Se_y)_3]$ , wobei  $0 \le x$ ,  $y \le 1$  ist unter Zugabe passender Dosierstoffe für p- bzw. n-Dosierung, gezogen. Hierbei liegt die c-Ebene, parallel zu der sich der Kristall gut spalten lässt, senkrecht zu der Wuchsrichtung (Pfeilnichtung in Fig. 1a) des Kristalls. In der gezeichneten Schnittebene in Fig. 1a liegen demzufolge auch die Van-der-Waals Bindungen. Die Van-der-Waals Bindungen halten also Lagen zusammen, die in Pfeilrichtung übereinander gestapelt sind.

Ein gezogener V-VI-Einkristall, bei dem die Ausrichtung der c-Ebene bekannt ist, wird sodann so in Stäbe 1 (Breite b, Länge I, Höhe h<sub>k</sub>) gesägt, daß die c-Ebene parallel zur Stirnfläche des Stabes liegt (Fig. 1b). Hierbei können die Abmessungen I (Länge des späteren Thermoelement (TE) -Schenkels) und b (vorläufige Breite des späteren TE-Schenkels) zwischen 50 μm und 10 cm betragen, die Höhe h<sub>k</sub> der Stäbe 1 kann zwischen 1 mm und 50 cm liegen, wobei diese obere Grenze nur durch das verwandte Kristallzuchtverfahren definiert ist.

In einem folgenden Schritt kann optimal durch Einspannen oder Einkleben eines solchen Stabes 1 in eine Halterung 2 nach dem Sägen etwa die Breite b des Stabes nachträglich durch mechanisches oder chemisches Abtragen weiter reduziert werden (Breite b'), beispielsweise um eine enge Toleranz zu gewährleisten. Die gesägten Stäbe 1 (Fig. 1b) werden hierzu in eine Halterung 2 mit einer Vertiefung gesetzt (Fig. 2) und mit einem Klebemittel, beispielsweise mit Wachs, Photolack oder einem anderen Kleber, der sich nach dem Abdünnen wieder entfemen lässt, fixiert. Der Halter 2 wird nun in eine Poliermaschine gespannt und bis auf die gewünschte Dicke b' abgedünnt. Dies kann rein mechanisch oder/und mit bekanntem chemischen Polierätzen oder anderen Verfahren erfolgen. Der Halter 2 definiert hierbei durch die Tiefe seiner Aussparung gleichzeitig die Menge des abzutragenden Materials. Nach dem Abdünnen wird der TE-Stab 1 wieder aus dem Halter gelöst. Je nach dem verwendeten Fixierkleber kann dies mit Aceton bei Photolack oder durch Erwärmen bei Wachs geschehen. Anschließend wird der gelöste TE-Stab gereinigt.

In einem weiteren vorbereitenden Schritt werden sodann Diffusionssperren, Sollbruchstellen, elektrische Kontakte und Isolationsmaterialien an dem so vorgefertigten TE-Stab angebracht.

Im Falle, daß die Dicke des abzulösenden Streifens > 100  $\mu$ m beträgt, kann hierzu folgendermaßen vorgegangen werden, wie es in den Figuren 3 bis 9 dargestellt ist. Zunächst wird hierbei eine Diffusionssperre auf die Stirnseiten des TE-Stabes aufgebracht. Da der Strom bzw. der Temperaturgradient im fertigen thermoelektrischen Bauteil (Generator, Kühler oder Detektor) entlang der bisher mit  $I_k$  bezeichneten Seite fließen soll, müssen zusätzlich Diffusionssperren zwischen dem TE-Stabmaterial und den späteren elektrischen Kontaktmaterialien (Cu, Au, Ag, In, Al, und Bi, Pb, Sn oder Legierungen

hieraus) aufgebracht werden. Hierzu wird der Stab 1 mit Photolack beschichtet und so belichtet, daß nach dem Strukturieren des Photolacks nur noch Boden, Deckenwand und die Seitenwände ganz oder zum Teil als Bereiche 4 des Stabes 1 durch den Photolack geschützt sind, wie in Fig. 3 gezeigt. Alternativ ist eine Abdeckung durch Klebeband, mechanische Abschattung oder dergleichen denkbar. Hierbei kann durch eine Variation der Länge  $I_{PR}$  (O <  $I_{PR} \le I_k$ ) neben den eigentlich mit einer Diffusionssperre zu versehenden Stimflächen 5 in Fig. 3 auch ein Teil der Seitenflächen des Stabes 1 hierfür freigehalten werden.

Zur Reinigung der noch durch das Sägen und eventuelle Polieren der Stäbe verschmutzten freiliegenden Bereiche des Stabes 1 können chemische Ätzen verwendet werden, wie sie allgemein bekannt sind.

Auf die so gereinigten Flächen wird nun eine Diffusionssperre 7 aus Ni, Cr, Al oder anderen in der Literatur angeführten Materialien (Dicke= 10 nm - 10 μm) aufgebracht. Die Diffusionssperre kann entweder galvanisch oder mit anderen gängigen Abscheideverfahren aufgebracht werden (vgl. z.B. Fig. 4b).

Auf die mit Diffusionssperren 7 oder auf Teile hiervon (Stimseiten) werden sodann elektrische 9 Kontakte aufgebracht. Dies erfolgt in folgenden Schritten:

Zunächst wird die in Fig. 3 gezeigte Abschattung 4 entfernt, im Fall von Photolack etwa mit Aceton. Der Stab 1 wird nun erneut mit Photolack 6, 8 beschichtet und so strukturiert (teilweise mit Licht bestrahlt), daß nur die Stimflächen 5 (Fig. 4a) bzw. die Stimflächen und Teile der auf den Seitenflächen aufgebrachten Diffusionssperre 7 nicht abgeschattet sind (Fig. 4b). Bekannte Materialien für die elektrischen Kontakte, z.B. Au, Bi, Ni, Ag, Bi/Sn/Pb/Cd-Eutektika, werden nun auf die noch freiliegenden Bereiche der Diffusionssperre 7 mit den gängigen Abscheideverfahren oder galvanisch aufgebracht.

Alternativ kann der hier beschriebene zweite Strukturierungsschritt (erneutes Aufbringen einer Abschattung) auch entfallen, und die elektrischen Kontakte 9 können direkt nach dem Aufbringen der Diffusionssperre 7 aufgebracht werden. In beiden Fällen liegt die Dicke der elektrischen Kontakte zwischen 1 um und 1 cm.

Auch ist es alternativ möglich, keine elektrischen Kontakte auf die Diffusionssperren aufzubringen, wenn diese bereits auf der im Weiteren beschriebenen Substratfolie voraufgebracht sind oder nach dem Zusammenfügen der TE-Materialien und der Substratfolien aufgetragen werden, z.B. durch thermisches Verdampfen.

Als nächster Schritt werden bei dieser vorgeschlagenen ersten Verfahrensart die Seiten und/oder Stirmflächen des Stabes 1 mit Sollbruchstellen versehen, die die Dicke d eines späteren Thermoschenkels (Schichtelementes) definieren. Die Sollbruchstellen können durch Ritzen oder Sägen definiert angebracht werden, wie es in Fig. 6a,b dargestellt ist. Hierbei muss mindestens die Metallisierung (Diffusionssperre 7 und elektrisches Kontaktmetall 9) durchdrungen werden, um später die leichte Spaltbarkeit des Stabmaterials 1 zwischen zwei sich gegenüberliegenden Sollbruchstellen ausnutzen zu können. Alternativ oder in Kombination ist es denkbar die Sollbruchstellen (auch) an den langen Seitenflächen anzubringen.

Weiterhin muss die Dicke des Sägeblattes (Sägedrahtes, Klinge)  $d_s$  kleiner als die halbe Solldicke d des späteren Thermoschenkels sein. Die Dicke des Schnittes ist nach unten durch  $d_s$  beschränkt, Sägeblätter für Wafersägen sind jedoch mit Dicken bis zu  $d_s = 15$   $\mu$ m verfügbar. Für Dicken der Thermoschenkel > 100  $\mu$ m ist diese Methode des Anbringens von Sollbruchstellen daher geeignet.

In dem Falle, daß die Dicke des abzulösenden Streifens (fertiges TE-Element) > 2  $\mu$ m beträgt, wird folgendes Verfahren vorgeschlagen, da das Anbringen der Sollbruchstellen für Solldicken der Thermoelemente < 100  $\mu$ m nach dem zuerst vorstellten Verfahren kritisch ist (Sägeblätter zu dick).

Bei dem im folgenden beschriebenen Verfahren sind viele der Schritte denen des zuerst beschriebenen Verfahrens ähnlich oder gleich. Es werden daher im Folgenden nur die jeweiligen Unterschiede oder bevorzugten Alternativen beschrieben:

Im Gegensatz zu dem vorher beschriebenen Verfahren wird hier in einem vorbereitenden Schritt, wie in Fig. 7a gezeigt, die Diffusionssperre 7 zuerst ganzflächig auf den TE-Stab 1 abgeschieden. Sodann lassen nach erster Strukturierung an der Stimseiten Kontaktmaterial 9 aufgebracht werden, wie im ersten Verfahren beschrieben. Je nach Sub-

stratstreifen kann Metallisierung 9 hier auch entfallen.

Die gesamte Oberfläche des beschichteten Stabes 1 wird sodann mit Photolack oder einer entsprechenden Abdeckung abgeschottet und anschließend so strukturiert, daß Querstreifen der Dicke d₃ entstehen, wo später die Sollbruchstellen ausgebildet werden.

Mittels Photolithographie werden Bereiche der Dicke d<sub>s</sub> im Abstand d von der Diffusionssperre entfernt, die Bereiche, die die späteren TE-Elemente repräsentieren, bleiben abgedeckt.

Alternativ zu der hier beschriebenen Strukturiermethode kann auch bereits die Diffusionssperre 7 mittels einer Schattenmaske streifenförmig so auf die Oberfläche des Stabes aufgetragen werden, daß Streifen der Dicke da dazwischen ausgespart bleiben.

Mit bekannten nasschemischen Ätzverfahren lassen sich nun in den frei liegenden Bereichen der Sollbruchstellen definieren. Die Tiefe der Sollbruchstellen kann über die Ätzdauer eingestellt werden.

In einem weiteren Schritt werden nun die Stimflächen des TE-Stabes mit Photolack oder ähnlichem geschützt, und die Diffusionssperre wird aus der Mitte des Stabes weggeätzt. Anschließend wird der Photolack entfernt, entsprechend dem in Fig. 7b dargestellten Stabkörper.

In einem weiteren alternativen Verfahren wird zur Vorbereitung eines TE-Stabes folgendermaßen vorgegangen.

Die vorbereitenden Schritte einschließlich des Aufbringens der Diffusionssperren erfolgt, wie im ersten Verfahren beschrieben. Sodann wird der TE-Stab auf einem rotierbaren und höhenverstellbaren xy-Tisch befestigt. Mit einem Laser und einer entsprechenden Optik wird ein Laserstrahl auf eine der Stimflächen 5 des Stabes 1 fokussiert, wie in Fig. 7c dargestellt. Die Isolationsmaterialien zum Schutz der Seitenflächen sind nicht gezeigt. Je nach Substratstreifen kann Metallisierung 9 hier auch entfallen.

Durch Verschieben des Tisches kann so eine Sollbruchlinie in diese Stirnfläche gebrannt werden. Für die nächste Seitenfläche wird der Tisch um 90° um die z-Achse gedreht und

entlang der x-Richtung wieder in den Fokus des Laserstrahls gefahren usw. Durch die Verfahrgeschwindigkeit kann die Tiefe der Sollbruchlinie stets so definiert werden, daß die Tiefe im TE-Stab stets konstant ist (Fokus auf Diffusionssperre: Tisch langsamer, Fokus auf TE-Stab: Tisch schneller). Alternativ hierzu kann die Tiefe der Sollbruchlinie auch durch Variation der Laserintensität bei konstanter Verfahrgeschwindigkeit variiert werden.

Natürlich kann auch alternativ zum Verschieben des Tisches in ähnlicher Weise der Laser inklusive Optik verschoben werden, bzw. der Laserstrahl durch eine Optik so abgelenkt werden, daß die in Fig. 7c schematisch angezeigten Sollbruchlinien erzielt werden.

Im nächsten Verfahrensschritt wird der so vorbereitete und mit Sollbruchstellen versehene TE-Stab 11 in einzelne Schichtelemente, die als Grundlage der TE-Bauteile dienen, zerlegt. Das Ablösen der Schichten entlang der Sollbruchlinien des TE-Stabes 11 kann wiederum auf unterschiedliche Arten erfolgen. Hierbei geschieht das Ablösen der Schichten entlang der vorher definierten Sollbruchstellen jeweils durch das Ausnutzen der mechanischen Eigenschaften der V-VI-Materialien.

In einer ersten Alternative des folgenden Verfahrensschrittes wird der TE-Stab 11 in einer Abhebevorrichtung, die in Fig. 8a dargestellt ist, seitlich durch zwei planparallele Spannbacken 13, 15 fixiert. Mit Hilfe einer Höhenregulierung 16 wird der TE-Stab 11 so ausgerichtet, daß die untere Begrenzung der Sollbruchlinien um den Stab mit den Oberflächen der Spannbacken 13, 15 abschließt. Hierbei wird die richtige Höheneinstellung durch direktes Betrachten der Seitenflächen mit einem Mikroskop bestimmt. Alternativ kann die Bestimmung der Position der Sollbruchlinie auch durch optische Reflexionsmessungen (Unterschied in Reflexion Diffusionssperre und oder elektrische Kontaktmaterialien gegenüber dem an der Sollbruchstelle frei liegenden TE-Material) erfolgen.

Dabei wird die Spaltrichtung so gewählt, dass die Spaltlinie parallel zur langen Seite des TE-States 11 verläuft.

In einer Abwandlung der in Fig. 8a gezeigten Abhebevorrichtung erfolgt bei den in den Fig. 8b und 8c gezeigten Abhebevorrichtungen die Höhenregulierung jeweils mittels Stellrädem 13a und 15a, beziehungsweise 13b und 15b, die in den Spannbacken 13, 15

gelagert sind und die beidseitig in die Sollbruchstellen eingreifen und so über z.B. einen Stellmotor (Schrittmotor) die Positionierung des TE-Stabes 11 vornehmen.

In einer Aufnahme 14 der Abhebevorrichtung wird ein im Folgenden näher beschriebener Substratstreifen 24 eingelegt und fixiert, wie z.B. in Fig. 10a dargestellt und später im Einzelnen beschrieben.

Wie in Fig. 8a gezeigt, wird die Aufnahme 14 nun auf die Oberfläche des TE-Stabes 11 gedrückt, um eine feste Bindung zwischen der Oberfläche (obere Seitenfläche) des TE-Stabes 11 und dem Substratstreifen 24 herzustellen. Durch ein Nachobenziehen der Aufnahme 14 bei gleichzeitigem Pressen einer Klinge 12 der Abhebevorrichtung in die Sollbruchstelle wird eine Schicht 11a, deren Dicke d durch die Sollbruchstellen definiert ist, vom Rest-TE-Stab 11 abgehoben und auf den Substratstreifen 24 transferiert. Hierbei besteht eine Schicht bzw. Schichtkomponente 11a aus einer oder mehreren Schichtebenen, die innerhalb der Ebene durch starke Bindungen zwischen diesen durch schwache Bindungen zusammengehalten werden.

Sinngemäß erfolgt das Abheben und Spalten immer in Richtung der kurzen Seite des Stabes (b,b')

Da die hier verwendeten TE-Stäbe 11 nur schwach gebundene van-der-Waals Ebenen parallel zur Oberfläche haben, entsteht auf dem TE-Stab 11 nach dem Ablösen einer Schicht (Komponente 11a) eine über große Bereiche atomar glatte Oberfläche (sowohl bei der abgelösten Schicht 11a als auch auf der Oberseite des verbleibenden TE-Stabes 11). Daher kann der hier beschriebene Abhebevorgang nach Verschieben des Substratstreifens 24 und einer neuen Regulierung der Höhe des TE-Stabes 11 solange wiederholt werden, bis der eingelegte TE-Stab 11 verbraucht ist.

Hierbei kann sowohl die dem Verbinden von TE-Schicht mit dem Substratsteifen 24 vorgelagerte Zufuhr bzw. Lagerung des noch unbestückten Substratstreifens 24 in Art einer Filmrolle mit Abwickelmechanismus erfolgen, wie es schematisch in Fig. 10b dargestellt ist. Hierbei die Fig.10b gegenüber der Fig.10a um 90° gedreht gezeichnet.

Dabei wird der Substratstreifen verschoben, so dass eine neue Klebefläche zur Aufnah-

me des nächsten Material - Schichtstückes zur Verfügung steht. Der "bestückte" Streifen 24 wird sodann wiederum beispielsweise in einer Art Filmrolle aufgewickelt. Beide Rollen können spiralförmige Führungen für den Substratstreifen aufweisen

Eine weitere Option des genannten Trennverfahrens entlang der Sollbruchlinien stellt eine Klinge 12 dar, die mittels eines (Ultra-)Schallgebers zu mechanischen Schwingungen angeregt wird.

Bei der in Fig. 8b gezeigten Abwandlung der in Fig. 8a gezeigten Abhebevorrichtung dienen die Stellräder 13b und 15b zusätzlich als Trennvorrichtungen zum Abspalten der einzelnen Schichten. Hierbei erfolgt das Abtrennen der einzelnen Schichten durch gegenläufiges Drehen (gleicher Drehsinn) der Stellräder, so daß ein Stellrad 15b den unteren Rest des TE-Stabes nach unten drückt, während das andere Stellrad 13b die abzuhebende Schicht nach oben wegdrückt und hierbei entlang der Sollbruchstelle abspaltet.

Eine andere Alternative zum eben beschriebenen Vorgehen und aber auch zur Unterstützung des definierten Spaltens entlang der Sollbruchlinien ist eine unterschiedliche Temperierung der Spannbacken 13, 15 und der Aufnahme 14 für den Substratstreifen 24, wie in Fig. 9 gezeigt.

Wegen der schlechten Wärmeleitfähigkeit der V-VI-Materialien lässt sich durch ein Aufheizen der Aufnahme für den Substratstreifen 24 gegenüber den auf konstanter Temperatur gehaltenen Spannbacken 19, 20 eine Ausdehnung des nicht eingespannten Teils des TE-Stabes (11) gegenüber dem gehalterten Rest-Stab 11 erzielen. Zum Erreichen des Temperaturgradienten sind hier die Aufnahme 17 für den klebenden Substratstreifen und die Spannbacke 18 durch einen thermischen Isolator (z.B. Glas, Kunststoff) 21 verbunden. Durch den Temperatursprung im TE-Stab 11 auf Höhe der Oberflächen der Spannbacken (19,20) entstehen in dieser Ebene Spannungen in der TE-Schicht. Durch Kippen der Halterung 17 für den Substratstreifen wird die Schicht entlang der aufgrund des Temperaturgradienten verspannten Ebene reißen. Da der eingespannte Teil des Stabes 11 über die Spannbacken 19, 20 auf Umgebungstemperatur gehalten wird, entstehen keine Schäden im eingespannten Bereich.

Ein weiteres alternatives Verfahren zum Definieren der Sollbruchstellen ist, bereits bei der Kristallzucht Lithium (Li) beizugeben bzw. an den gewünschten Lagen nachträglich zu implantieren. Beim Befeuchten entlang der Kristalls bricht der Kristall entlang dieser Einlagerungen.

Das beschriebene Transferverfahren läßt in einer weiteren Ausbildung auch den Transfer von einem Stapel auf den nächsten zu. In dieser Ausbildung lassen sich durch ein geeignetes Ablegen des abgetrennten Materialstückes auf einem zweiten Träger (auch Kristallstab) auch neue Kombinationen (p/n/p/n-Schichtstapel) realisieren.

Vorteile der erfindungsgemäßen Abtrennvorrichtung und des Transferverfahrens sind das idealerweise atomar glatte Abtrennen, der an einem Kristallstab bzw. Schichtstapel häufig wiederholbar ist. Durch das Transferverfahren mit der im folgenden beschriebenen Abhebevorrichtung kann eine definierte Ablage der abgetrennten dünnen Schichtpakete gewährleistet werden, von wo sie auch definiert weiterverarbeitet werden können.

Fig. 10a zeigt den Aufbau eines Halters 14, 17 für Substratstreifen 24, wie er in einer in den Figuren 8 und 9 gezeigten Abhebevorrichtung zum Einsatz kommt. In dem Halter 14, 17 befinden sich mehrere Kanäle 22, die mit einer Absaugvorrichtung (Vakuumpumpe) und/oder mit einer Druckluftquelle verbunden sind. Über die Anzahl und die Abmessungen der Kanäle 22, die mit der Absaugvorrichtung verbunden sind, lässt sich die Form des zu fixierenden Teils des Substratstreifens bestimmen. Der Substratstreifen 24 wird in die eine Führungsschiene 23 eingefädelt und so positioniert, daß der zu fixierende Teil unter den Absaugkanälen 22 liegt. Durch Evakuieren der Kanäle 22 wird der Substratstreifen 24 angesaugt und fixiert. Nach dem Auflegen des Substratstreifens 24 auf den TE-Stab 11 kann durch die Druckluftleitung eine feste Verbindung zwischen der klebenden Oberfläche und dem TE-Stab 11 hergestellt werden.

Als Substratstreifen 24 werden vorzugsweise einseitig klebende Kunststofffolien (d=5 μm bis 1 mm) verwendet. Diese Substratstreifen 24 sind in einer ersten bevorzugten Ausführungsform so vorpräpariert, daß sie bereits elektrische Verbindungselemente enthalten.

Ein Ausführungsbeispiel eines solchen Substratstreifens gemäß der ersten Ausführungsform ist in den Figuren 11a und 11b dargestellt (Version A).

Eine schlecht Wärme leitende, längliche Kunststofffolie 24a einer vorbestimmten Breite und Dicke wird an den Stellen, an denen später die von dem TE-Stab 11 abgetrennten TE-Schichten 29 sitzen sollen, mit einer Klebeschicht 25 versehen. Zur elektrischen Kontaktierung der abgehobenen Schichten 29 sind auf beiden Stimselten der Klebeflächen 25 bereits niedrig schmelzende Lote 26 mit einer bevorzugten Dicke zwischen 1 μm und 100 μm aufgebracht. Der Abstand der Lote 26 von den Klebeflächen 25 ist so zu bemessen, daß beim Falten der Substratfolie entlang von in Längsrichtung der Folie ausgebildeten Knickstellen 28 die Lote 26 auf die durch Diffusionssperren 7 geschützten Seitenflächen 5 der TE-Schichten 29 treffen.

Ein weiteres Ausführungsbeispiel eines Substratstreifens gemäß einer zweiten Version (B) ist in Fig. 12 gezeigt.

Im Gegensatz zu Version A wird hier auf jegliche Vorstrukturierung der Klebeflächen 25 als auch auf die vorherige Ausbildung von elektrischen Kontakten 26, 27 verzichtet. Am Rand des Substratstreifens 24b befindet sich ein nicht klebender Bereich, der ein Verschieben in den Halter 14, 17 für den Substratstreifen 24b ermöglicht.

Bei der Verwendung dieses Substratstreifens 24b erfolgt die elektrische Kontaktierung nach dem Befestigen der TE-Schichten 29 auf der Substratfolie 24b.

Ein drittes Ausführungsbeispiel in Form des Substratstreifens 24 c (Version C) ist in Fig. 13 gezeigt.

Dieser wird wie der Substratstreifen 24b ausgebildet und weiterverarbeitet, wobei an ihm jedoch Klebeflächen 25 nur an den Stellen ausgebildet sind, auf die später die TE-Schichten 29 aufgebracht werden sollen (siehe Fig. 13a).

Eine alternative Ausführungsform, die mit allen bisher beschriebenen Substratstreifen 24a, 24b, 24c kombinierbar ist, ist der Substratstreifen 24d der Version D, der in Fig. 13b gezeigt ist. Hierbei können die klebenden Flächen 25 wie bei den Versionen A B oder C gestaltet sein. Jedoch sind die Substratfolien 24d aus zwei oder mehreren Lagen aufgebaut. Eine dicke Lage 24e dient der Stabilisierung des eigentlichen Substratstreifens 24f

während der Herstellung. Auf der Lage 24e befindet sich eine dünne Lage 24f, auf der sich die Klebestellen 25 zum Abheben der Schichten befinden. Diese Lagen 24e, 24f unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung so, daß sie chemisch selektiv gelöst werden können. Somit kann der gesamte Herstellungsprozess auf einer mechanisch stabilen Folie 24d erfolgen und für die spätere Anwendung der nur stabilisierend wirkende Anteil 24e entfernt werden.

Im Folgenden wird die Fertigstellung des thermoelektrischen Bauelementes als Thermogenerator, Detektor, Kühler unter Verwendung mehrerer nach den oben beschriebenen Verfahrensschritten gewonnenen TE-Schichten und den jeweils unterschiedlichen Substratfolien beschrieben:

Generell unterscheiden sich Generatoren, Kühler und Detektoren in den geometrischen Abmessungen, der Anzahl der verwendeten Elemente und der Verwendung unterschiedlicher Substratmaterialien. Daher können mit ein und demselben Verfahren alle drei Arten von Vorrichtungen hergestellt werden, so daß es genügt, die Fertigung eines p-n-Überganges stellvertretend für ein vollständiges thermoelektrisches Bauelement zu beschreiben.

Zunächst soll die Herstellung eines TE-Bauelementes mit der Substratfolie 24 der Version A beschrieben werden.

Auf die Substratfolie 24a wird die benötigte Anzahl von p- und n-Schichten in der in Fig. 11a angedeuteten alternierenden Reihenfolge aufgebracht. Die so bestückte Substratfolie, die in Fig. 14a im Querschnitt gezeigt ist, wird in eine passende Halterung 31 gesetzt. Mit einer Zentrierhilfe 32 auf der Halterung 31 wird die Substratfolie 24a zentriert. Durch Klappen von an der Halterung 31 beweglich angeordneten Platten 33 werden die Substratfolie an den Knickstellen 28 abgeknickt und hierdurch die elektrischen Kontakte auf der Folie 26 gegen die Diffusionssperren 7 der abgehobenen TE-Schichten 30 gedrückt. Durch Aufheizen der Platten 33 mit der Heizung 34 über den Schmelzpunkt des niedrig schmelzenden Lotes 26 werden die einzelnen p- bzw. n-Schichten untereinander zu Thermopaaren verbunden. Die überstehenden Teile der Folie 26 werden danach abgeschnitten.

Zum Schluss werden die beiden äußeren elektrischen Kontakte mit Kabeln 37 für die Stromeinspeisung (Kühler) oder -entnahme (Generator, Detektor) versehen. Ein solche thermoelektrisches Bauelement mit einem Thermopaar p-n ist in Fig. 14c gezeigt. Natürlich können auch mehrere Paare in Reihe oder parallel zueinander in einem fertigen TE-Bauelement kombiniert werden.

Im Weiteren wird die Herstellung eines thermoelektrischen Bauelementes mit Substratfolien 24b, c der Version B oder C näher erläutert.

Wie bei den Substratstreifen 24a der Version A werden die p- und n-Schichten 35, 36 des TE-Stabes 11 in der gewünschten alternierenden Reihenfolge auf die Substratfolie 24b,c abgehoben. Sodann wird auf die so bestückte Substratfolie (Fig. 15a) eine dünne doppelseitig klebende, vorzugsweise transparente Folie 38 mit Schutzfolie 39, wie sie in den Fig. 15b, c, d gezeigt sind, aufgeklebt. Die Schutzfolie 39 (im Folgenden auch als Schattenmaske bezeichnet) weist, ebenso wie die Klebefolie 38, Aussparungen auf (vgl. Fig. 15b, c, d), die alternierend jeweils zwei angrenzende Stirnseiten der TE-Schichten in Längsrichtung der Folien miteinander in Form eines nach oben offenen Spaltes verbinden. Durch Übereinanderkleben lassen sich so leicht die Positionen für die elektrischen Verbindungen zwischen den Schichten 35, 36 auf der Substratfolie 24, b, c definieren.

Auf die so präparierte Substratfolie werden nun zuerst die Diffusionssperre und die elektrischen Kontaktmaterialien aufgebracht (thermisches Verdampfen, Sputtem), falls dieses noch nicht nach dem eingangs beschriebenen Verfahren erfolgt ist. Durch Abziehen der Schutzfolie 39 von der doppelseitigen Klebefolie 38 verbleiben nun nur die gewünschten elektrischen Verbindungen der p- und n-Materialien auf der Substratfolie. Um Schatteneffekte oder Unterdampfungen bei der Abscheidung der elektrischen Kontakte zu vermeiden, sind in der doppelseitigen Klebefolie 38 Vertiefungen an den Positionen der p- und n-Schichten 35, 36 vorgesehen (Fig. 15c). Hierdurch liegt die doppelseitige Klebefolie 38 glatt auf der Substratfolie auf. Dies ist in Fig. 15d dargestellt.

Wahlweise kann schließlich die doppelseitige Klebefolie 38 abgezogen oder mit einer neuen Schutzfolie ohne Aussparungen an ihrer Oberseite beklebt werden. Im Falle des Abziehens muß jedoch die Höhe der Aussparung größer als d sein, d.h. die Folie darf an den Schichten nur anliegen nicht aber kleben.

Alternativ kann, ähnlich wie bei der in Fig. 13 gezeigten mechanischen Stabilisierung 24e die Materialwahl so erfolgen, daß die Klebefolie 38chemisch selektiv von der Substratfolie 24 (auf-)gelöst wird.

Alternativ ist mit den Substratfolien 24 b, c der Version B oder C auch folgender Verfahrensschritt zur Fertigstellung der thermoelektrischen Bauelemente denkbar:

Wie oben beschrieben und in Fig. 15a dargestellt, werden zwei Substratstreifen 24g,h mit TE-Schichten 35, 36 bestückt. Auf beide Substratstreifen 24g,h werden nun mit einer abgewandelten Version 38a der Schattenmaske 38 die elektrischen Kontakte aufgebracht, wie in Fig. 16a gezeigt. Hierbei müssen auf der ersten Substratfolie 24g die unteren Metallisierungen 42 von einem n-Schenkel 35 zu einem p-Schenkel 36 führen. Auf der zweiten Substratfolie 24h hingegen sind diese Metallisierungen (die aus Diffusionssperre und Lotmaterial bestehen) um einen Schenkel versetzt, d.h. führen von links nach rechts gesehen von einem p-Schenkel 36 zu einem n-Schenkel 35.

Nun wird die eine in Fig. 16b dargestellte elektrisch isolierende Folie 41 auf einen der Substratstreifen geklebt.

Alternativ hierzu wird mit einer zu der Folie 41 inversen Maske (z.B. Photolack) die oberen Kontaktstellen abgeschattet. Sodann wird beispielsweise mittels eines Sprayverfahrens eine elektrisch isolierender Film aufgebracht, bevor die Abschattungen wiederum entfernt werden. In diesem Alternativverfahren werden durch die Verwendung dünner geprägter Filme parasitive Wärmeströme reduziert.

Danach werden die beiden Substratstreifen 24g, h so übereinandergeklebt, daß stets eine p- und eine n-Schicht 35, 36 übereinanderliegend zu liegen kommen. Durch ein Erhitzen der Kontaktstellen von außen werden nun die elektrischen Kontakte zwischen den p- und n-Schichten 35, 36 hergestellt, wie in Fig. 16d gezeigt.

Bei jeder der oben beschriebenen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung ist die Flexibilität des Einsatzes der thermoelektrischen Bauelemente deutlich erhöht. Die auf dem Substratstreifen realisierten Strukturen können mit dem erfindungsgemäßen Verfah-

ren flexibel an den jeweiligen Ort der Anwendung transferiert werden (etwa bei einem Thermogenerator: Kleben zwischen Warm- und Kaltwasserleitung). Weiterhin kann der Klebestreifen nach dem Transfer ganz oder teilweise entfemt werden, wodurch das erfindungsgemäße thermoelektrische Bauelement noch kleiner und flexibler einsetzbar wird.

Durch Verwendung biegbarer Trägermaterialien erhält man erfindungsgemäß thermoelektrische Bauelemente, die ebenfalls flexibel sind.

Durch eine mechanische Verstärkung der Klebestreifen an den Stellen, mit denen später die Schichten abgezogen werden, können die dünnen Schichten geschützt werden, der ganze Substratstreifen hingegen bleibt flexibel und kann daher z. B. aufgerollt werden, wie z.B. in Fig. 17a dargestellt. Dies führt zu einer höheren Packungsdichte und somit zur bestmöglichen Nutzung von z. B. Abwärme.

Durch flexible Verbindungen 43 zwischen den Substratträgem 24 lässt sich, wie in Fig. 17b gezeigt, die Flexibilität der Bauelemente noch um eine Dimension erweitern. Man erhält durch diese Kombination großflächige Bauelemente, die sich an gewölbte Oberflächen anpassen (etwa ein Thermogenerator im Autodach für Zusatzenergie im PKW, vgl. Fig. 17c).

Eine weitere Möglichkeit, die fertig bestückten Substratstreifen 24 für spätere Anwendungen zu kombinieren, ist in den Fig. 18a-c dargestellt. In Fig. 18a ist eine Anordnung in "Wellpappe"-Form gezeigt.

In einer ersten Methode (Fig. 18b) werden die Substratstreifen 24 einer beliebigen der oben beschriebenen Ausführungsformen zwischen zwei Trägerfolien 44, 45 oder –platten fixiert, z.B. durch Verkleben. Dies erfolgt hierbei an den überstehenden Bereichen der Substratstreifen 24<sub>1</sub>, 24<sub>2</sub> über klebende Bereiche 46 der Trägerfolien 44, 45.

Alternativ, wie in Fig. 18c gezeigt können die Substratfolien 24<sub>3</sub>, 24<sub>4</sub> auch mit einem gut wärmeleitenden und elektrisch isolierenden Klebstoff 47 aufgeklebt werden. Berührt der Klebstoff 47 die Thermoelemente an der warmen bzw. der kalten Seite, so sind diese gut thermisch an die Wärmequelle bzw. -senke angekoppelt.

Da die erfindungsgemäßen Thermoelemente als Standardmaterialien im Raumtemperaturbereich van-der-Waals Materialien sind, bietet das erfindungsgemäße Verfahren die Möglichkeit, die in der Thermoelektrik üblichen Anwendungen (Generatoren, Peltier-Kühler, Sensoren, etc.) auf Klebestreifen zu realisieren.

Durch den Aufbau von kompletten, thermoelektrischen Bauelementen, beispielsweise Thermogeneratoren in Rollenform, lassen sich diese Beispielsweise gut in zylindrische Körper (Röhren) integrieren. Durch die "Wellenpappenbauart" ist eine mechanisch stabile Anordnung bei gleichzeitig geringer Wärmeleistung ermöglicht, die die Integration an gewölbte und großflächige Oberflächen gestattet.

Hierbei werden einzelne Substratstreifen, auf denen Thermoelemente meanderförmig angeordnet sind, ihrerseits meanderförmig zwischen zwei Trägerbauteilen, insbesondere Folien, angeordnet. Eine "Zick-Zack"-Struktur entsteht.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es, die in der Thermoelektrik üblichen Anwendungen zu realisieren. Dadurch wird eine kostengünstige Integration in eine Vielzahl von Produkten ermöglicht. Jedoch sind die beschriebenen Verfahren und Vorrichtungen auch für andere Van-der-Waals Materialien verwendbar, wie sie beispielsweise in der Photovoltaik zum Einsatz kommen.

#### Patentansprüche

- 1. Thermoelektrisches Bauelement, dadurch gekennzeichnet, daß es zumindest zwei elektrisch miteinander gekoppelte Halbleiterkomponenten (30,35,36) oder eine Halbleiterkomponente (35) und eine Metallschicht (36) auf zumindest einem isolierenden Substrat (24, 24a,b,c,d) enthält, wobei das Substrat (24, 24a,b,c,d) ein flexibles Folienelement ist.
- 2. Thermoelektrisches Bauelement nach Anspruch 1, dadurch gekennzelchnet, daß zumindest eine der Halbleiterkomponenten (36) eine p-Dotierung und zumindest eine der Halbleiterkomponenten (35) eine n-Dotierung aufweisen.
- 3. Thermoelektrisches Bauelement nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest eine der Halbleiterkomponenten (30,35,36) einen polykristallinen Aufbau mit einer eindeutigen Vorzugsorientierung der Kristalline (Texturierung) aufweist.
- 4. Thermoelektrisches Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest eine der Halbleiterkomponenten (30,35,36) eine einkristalline Struktur aufweist.
- 5. Thermoelektrisches Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest eine Halbleiterkomponente aus einem schichtförmigen Material gefertigt ist, das innerhalb von Schichtebenen starke Bindungen aufweist und dessen Kristallebenen über schwache Bindungen zusammengehalten werden.
- 6. Thermoelektrisches Bauelement nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die einzelnen Schichtebenen durch Van-der-Waals Kräfte zusammengehalten werden.
- 7. Thermoelektrisches Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest eine Halbleiterkomponente (30,35,36) mit Hilfe von

26

Schichtabscheideverfahren wie insbesondere MOCVD, MBE, PVD, Sputterverfahren auf einem kristallinen Substrat abgeschieden worden ist.

- 8. Thermoelektrisches Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzelchnet, daß zumindest eine Halbleiterkomponente aus einem schichtförmigen Material gefertigt ist, zwischen dessen Schichten Lithium eingelagert ist.
- 9. Thermoelektrisches Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Halbleiterkomponenten (30,35,36) mittels Verkleben (25) auf dem zumindest einen Substrat (24, 24a,b,c,d) befestigt sind.
- 10. Thermoelektrisches Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat (24d,24h,24g) mehrschichtig aufgebaut ist.
- 11. Thermoelektrisches Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat (24a,24g,24h) flexible Leiterbahnen (26) aufweist.
- 12. Thermoelektrisches Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Halbleiterkomponenten (35,36) an ihren Kontaktstellen Diffusionssperren aufweisen.
- 13. Thermoelektrisches Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß mehrere Schichten von Substraten (24g,h) und/oder Halbleiterkomponenten (35,36) übereinander angeordnet sind.
- 14. Thermoelektrisches Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzelchnet, daß mehrere Schichten von bestückten Substratstreifen (24) in Form einer Rolle, insbesondere durch Aufrollen, übereinander angeordnet sind.
- 15. Thermoelektrisches Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß eine oder mehrere Schichten von bestückten Substratstreifen (24) zwischen Trägerfolien (44, 45) meanderförmig angeordnet sind.

- 16. Verfahren zum Trennen und Transferieren von insbesondere kristallinen Lagenmaterialien, wobei die Lagenmaterialien einzelne parallele Schichtebenen aufweisen, in denen starke Bindungen bestehen und wobei die einzelnen Schichtebenen zu benachbarten Schichtebenen über schwache Bindungen gekoppelt sind, dadurch gekennzelchnet, daß eine Schichtkomponente (11a), die eine oder mehrere gekoppelte Schichtebenen umfaßt, an einem Substrat (24) befestigt wird, bevor diese Schichtkomponente (11a) von einer daran angrenzenden Schichtebene abgetrennt wird.
- 17. Verfahren zum Trennen und Transferieren von Lagenmaterialien nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Lagenmaterial benachbarte Schichtebenen aufweist, die durch Van-der-Waals Bindungen zusammengehalten werden.
- 18. Verfahren zum Trennen und Transferieren von Lagenmaterialien nach Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, daß aus dem Lagenmaterial ein Stabkörper (1,11) gefertigt wird, in dem eine Anzahl von Schichtkomponenten (11a) in Richtung der schwachen Bindungen übereinander angeordnet ist.
- 19. Verfahren zum Trennen und Transferieren von Lagenmaterialien nach einem der Ansprüche 16 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Trennung einzelner Schichtkomponenten (11a) mittels einer Klinge durch Abspaltung erfolgt.
- 20. Verfahren zum Trennen und Transferieren von Lagenmaterialien nach einem der Ansprüche 16 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Trennung mittels Verkantung und/oder dem Ausnutzen von Temperaturdifferenzen zwischen benachbarten Schichtkomponenten (11a) erfolgt.
- 21. Verfahren zur Trennung und zum Transferieren von Lagenmaterialien nach einem der Ansprüche 16 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß der Stabkörper (1,11) vor der Trennung mit Sollbruchstellen (10) versehen wird.
- 22. Verfahren zur Trennung und zum Transferieren von Lagenmaterialien nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Sollbruchstellen (10) mittels eines Ätzverfahrens ausgebildet werden.

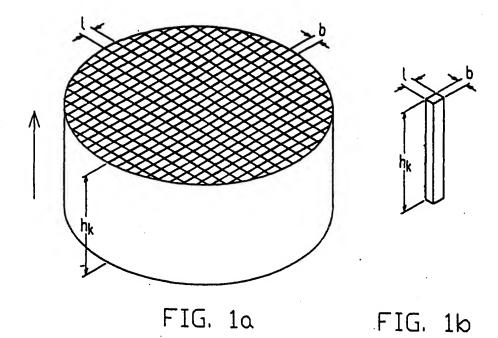
- 23. Verfahren zum Trennen und Transferieren von Lagenmaterialien nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Sollbruchstellen (10) mit Hilfe eines Lasers ausgebildet werden.
- 24. Verfahren zur Trennung und zum Transferieren von Lagenmaterialien nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Sollbruchstellen bereits bei der Kristallerzeugung des Lagenmaterials durch gezielte Einlagerung von Schwachstellen (Störatome), insbesondere durch Epitaxieverfahren eingebracht werden.
- 25. Verfahren zum Trennen und Transferieren von Lagenmaterialien nach einem der Ansprüche 16 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß die abgetrennten Schichtkomponenten (11a) an definierten Stellen des Substrates (24) befestigt und zur weiteren Verwendung zwischengelagert werden.
- 26. Verfahren zum Trennen und Transferieren von Lagenmaterialien nach einem der Ansprüche 16 bis 25, dadurch gekennzelchnet, daß die Befestigung mittels einer auf dem Substrat (24) aufgebrachte Klebeschicht (25) erfolgt.
- 27. Verfahren zum Trennen und Transferieren von Lagenmaterialien nach einem der Ansprüche 16 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß die Zwischenlagerung der Substrate (24) vor/oder nach dem Aufbringen der Schichtkomponenten (11a) in Rollenform erfolgt.
- 28. Verfahren zur Herstellung eines thermoelektrischen Bauelementes, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest zwei Halbleiterkomponenten (35,36) oder eine Halbleiterkomponente (35) und eine Metall- oder Halbmetallschicht (36) an zumindest einem isolierenden Substrat (24) befestigt und miteinander elektrisch leitend verbunden werden.
- 29. Verfahren zur Herstellung eines thermoelektrischen Bauelementes nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, daß die Halbleiter-Komponenten (35,36) und/oder die Metallschicht (36) Schichtkomponenten (11a) sind, die gemäß einem Verfahren nach den Ansprüchen 16 bis 27 von einem Lagenmaterial abgetrennt worden sind.

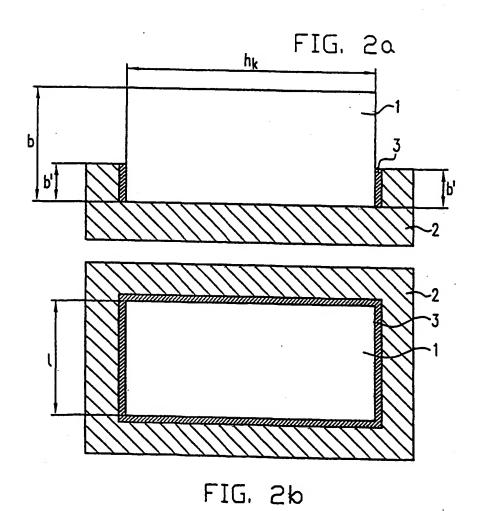
30. Verfahren zur Herstellung eines thermoelektrischen Bauelementes nach einem der Ansprüche 28 oder 29, dadurch gekennzeichnet, daß Leiterbahnen (26) auf das Substrat (24,24a) aufgebracht werden, bevor die Halbleiterkomponenten (35,36) an dem Substrat (24,24a) befestigt werden.

PCT/EP01/09861

- 31. Verfahren zur Herstellung eines thermoelektrischen Bauelementes nach einem der Ansprüche 28 bis 30, dadurch gekennzeichnet, daß die Halbleiterkomponenten (35,36) elektrisch leitend miteinander verbunden werden, nachdem sie an dem zumindest einen Substrat (24, 24a-h) befestigt worden sind.
- 32. Verfahren zur Herstellung eines thermoelektrischen Bauelementes nach einem der Ansprüche 24 bis 31, dadurch gekennzeichnet, daß der Stabkörper (1,11) an seinen zur Richtung der schwachen Bindungen senkrechten Außenseiten (5) mit Diffusionssperren (7) versehen wird.
- 33. Verfahren zur Herstellung eines thermoelektrischen Bauelementes nach einem der Ansprüche 28 bis 32, dadurch gekennzeichnet, daß das thermoelektrische Bauelement durch Aufrollen einer oder mehrerer flexibler Trägerfolien (44, 45) realisiert wird.
- 34. Verfahren zur Herstellung eines thermoelektrischen Bauelementes nach Anspruch 33, dadurch gekennzeichnet, daß die Stirmflächen der Rolle als Heiß- bzw. Warmseite dienen, und wobei diese Stirmflächen zusätzlich als elektrische Kontakte des Bauelementes dienen können.
- 35. Verfahren zur Herstellung eines thermoelektrischen Bauelementes nach einem der Ansprüche 28 bis 32, dadurch gekennzeichnet, daß ein oder mehrere flexible Substrate mit weiteren Foliensubstraten zur mechanischen Stabilisierung und zur elektrischen Kontaktierung verbunden werden.
- 36. Verfahren zur Herstellung eines thermoelektrischen Bauelementes nach einem der Ansprüche 28 bis 35, dadurch gekennzeichnet, daß mehrere Substrate, auf denen jeweils eine Anzahl von Halbleiterkomponenten angeordnet worden sind, meanderförmig zwischen Trägerfolien angeordnet werden.

- 37. Vorrichtung zum Trennen und Transferieren von Lagenmaterialien, wobei die Lagenmaterialien einzelne parallele Schichtebenen aufweisen, in denen starke 8indungen bestehen, und wobei die einzelnen Schichtebenen zu benachbarten Schichtebenen über schwache Bindungen gekoppelt sind, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorrichtung umfaßt: eine Spannelnrichtung (13,15) für ein Lagenmaterial, eine Aufnahmeeinrichtung (14) für eine von dem Lagenmaterial abgetrennte Schichtkomponente (11a), und Abtrenneinrichtung (12,13b,15b,17).
- 38. Vorrichtung zum Trennen und Transferieren von Lagenmaterialien nach Anspruch 37, dadurch gekennzeichnet, daß ferner eine Positioniervorrichtung (16,13a,15a) zum exakten Positionieren des Lagenmaterials vorgesehen ist.
- 39. Vorrichtung zum Trennen und Transferieren von Lagenmaterialien nach Anspruch 37 oder 38, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufnahmeeinrichtung (14,17) eine Halterung für ein Substrat (24) umfaßt, wodurch das Substrat relativ zu der abzutrennenden Schichtkomponente (11a) positionierbar ist.
- 40. Vorrichtung zum Trennen und Transferieren von Lagenmaterialien nach einem der Ansprüche 37 bis 39, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufnahmevorrichtung (14,17) eine Andrückvorrichtung umfaßt, durch die das Substrat (24) an einer Oberfläche der Schichtkomponente (11a) andrückbar und mit dieser verbindbar ist.
- 41. Vorrichtung zum Trennen und Transferieren von Lagenmaterialien nach Anspruch 40, dadurch gekennzeichnet, daß die Andrückvorrichtung eine Vakuumpumpe und eine Druckpumpe umfaßt.
- 42. Vorrichtung zum Trennen und Transferieren von Lagenmaterialien nach einem der Ansprüche 37 bis 41, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorrichtung eine Speichervorrichtung umfaßt, in der das Substrat vor und nach der Aufnahme einer Schichtkomponente (11a) gelagert wird.





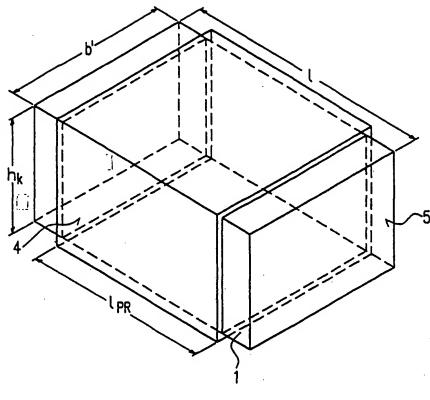


FIG. 3

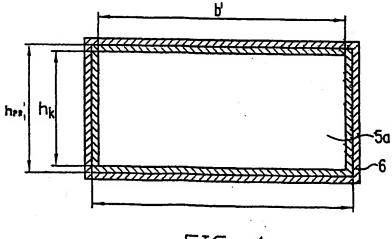
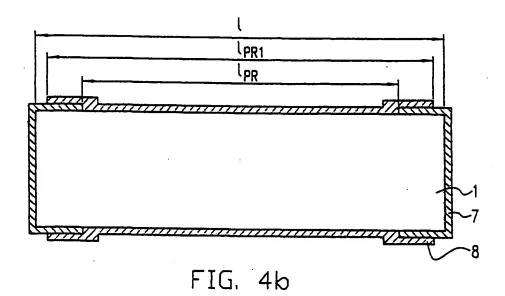
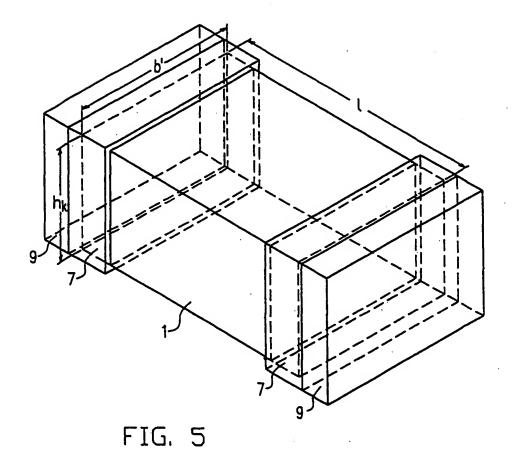
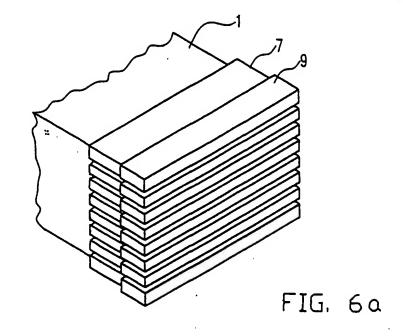


FIG. 4a







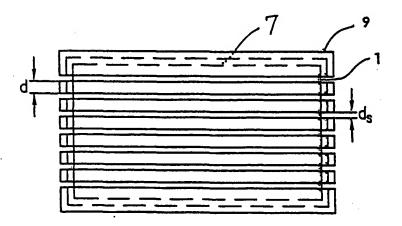
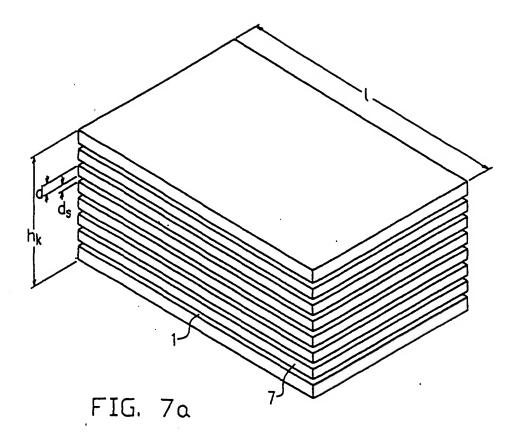
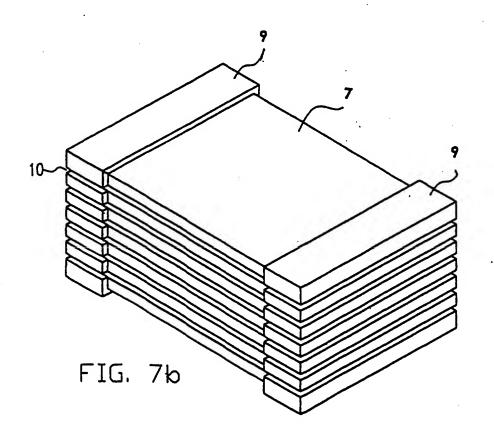
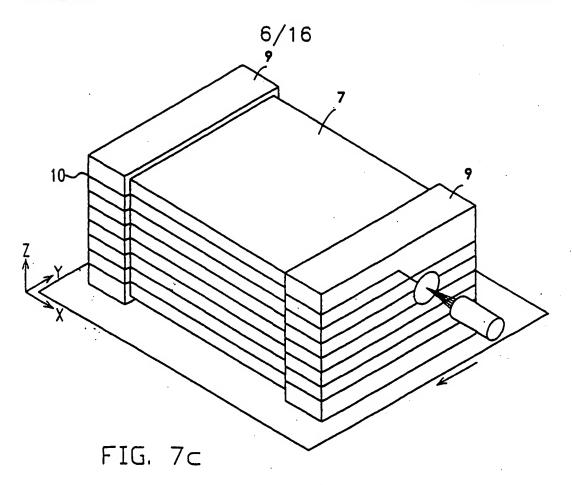


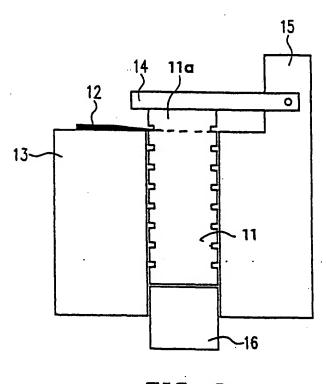
FIG. 6b





WO 02/23642 PCT/EP01/09861





-20

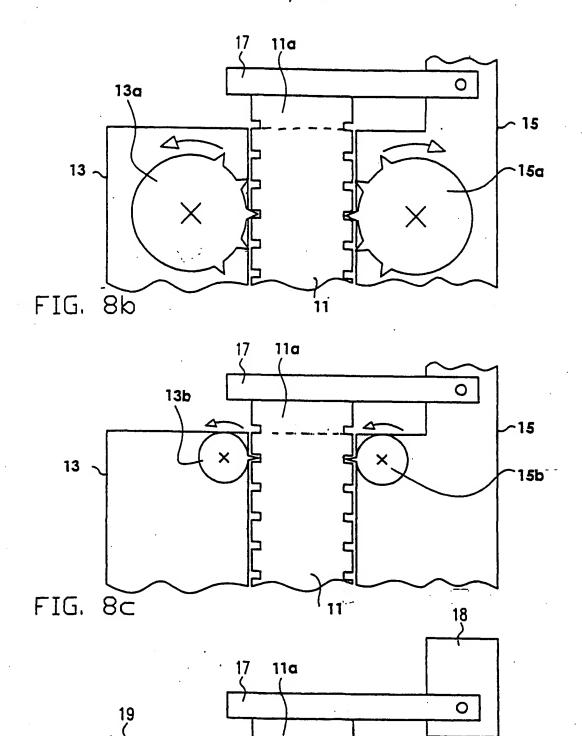
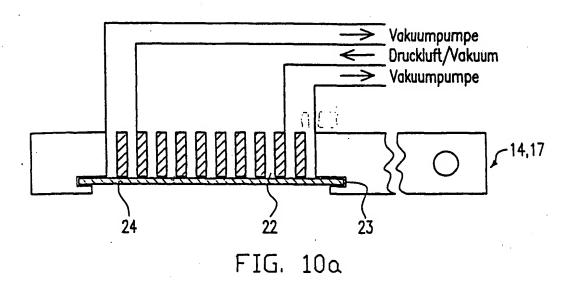


FIG. 9



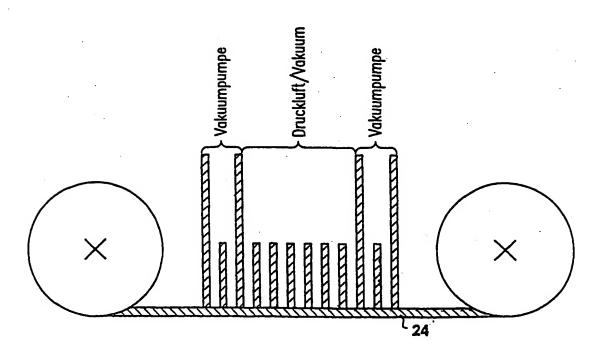
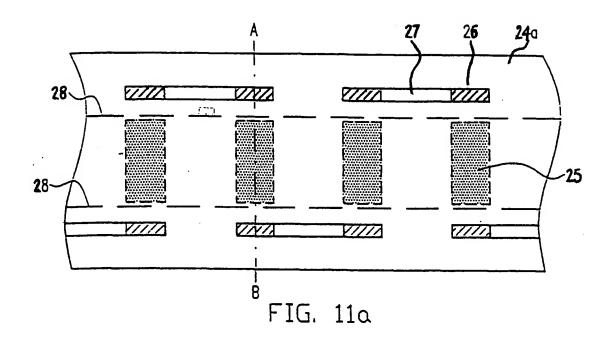
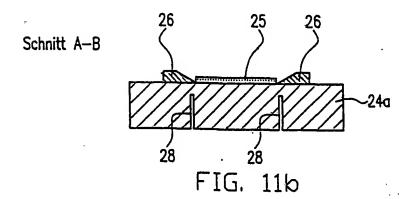


FIG. 10b





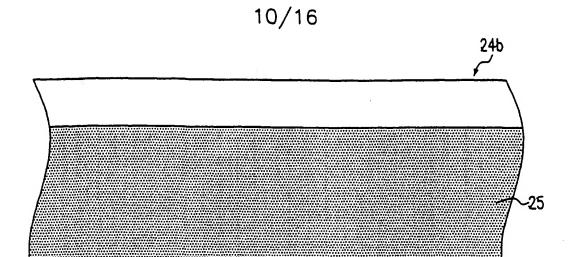


FIG. 12

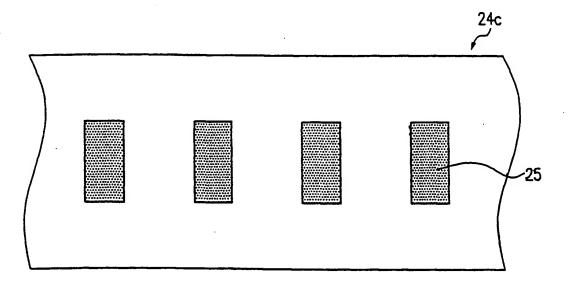


FIG. 13a

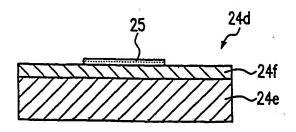
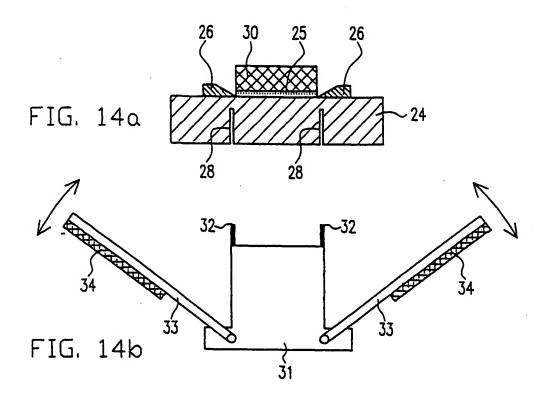
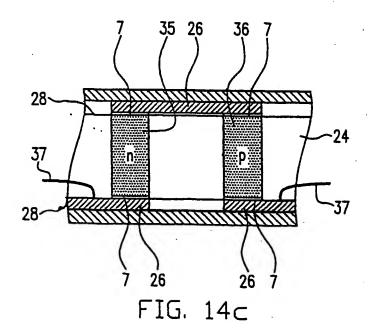


FIG. 13b





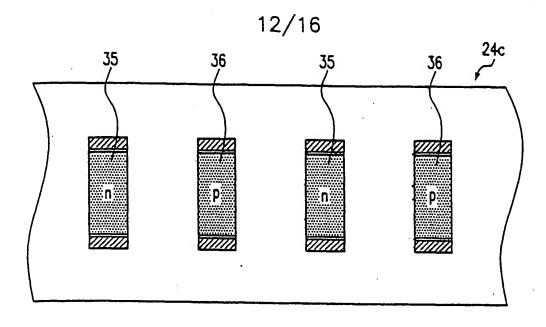
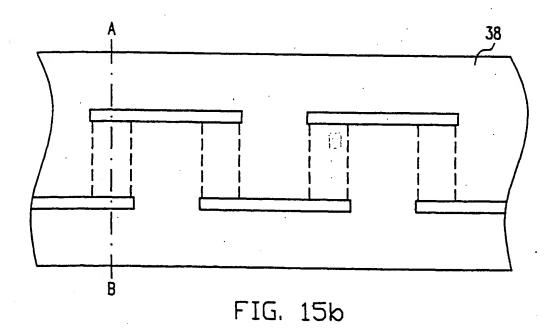


FIG. 15a



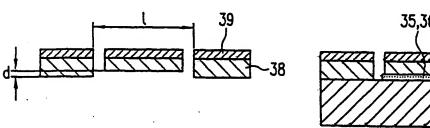


FIG. 15c

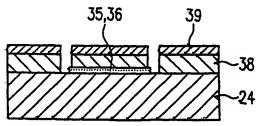


FIG. 15d

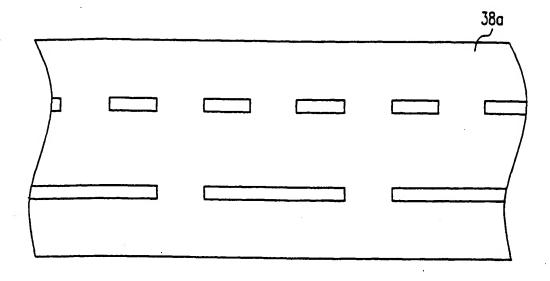


FIG. 16a

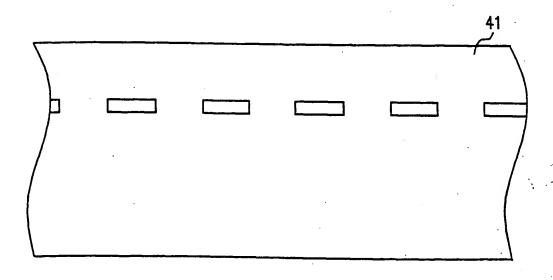


FIG. 16b

14/16

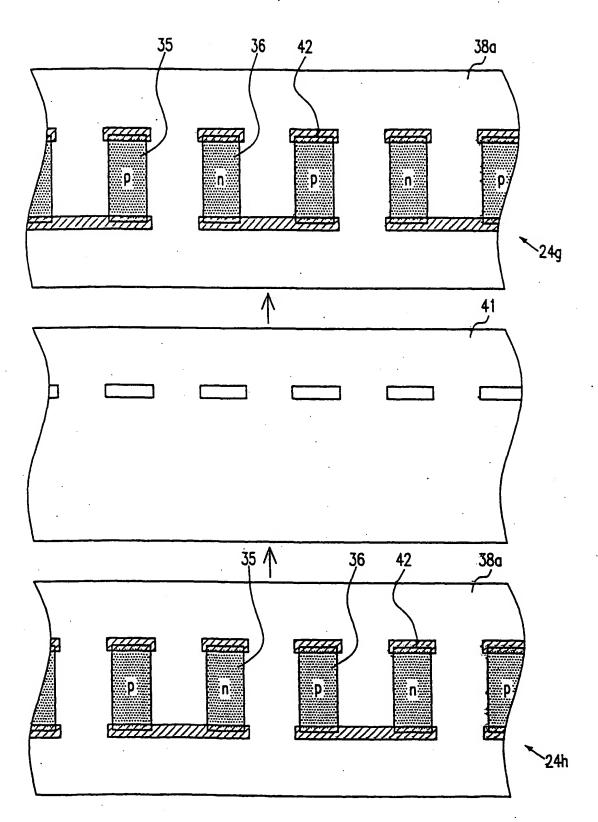


FIG. 16c

15/16

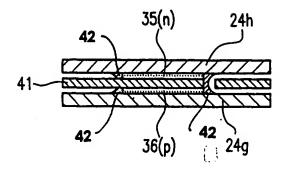
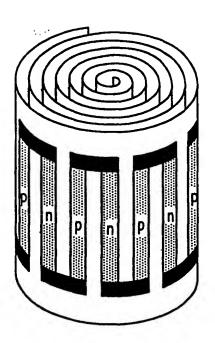


FIG. 16d



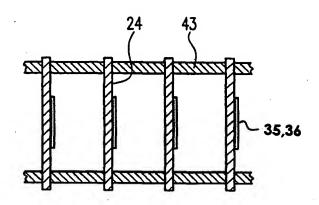


FIG. 17b

FIG. 17a

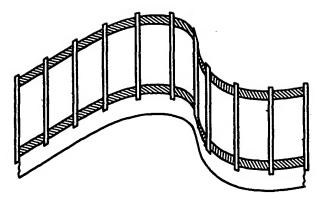
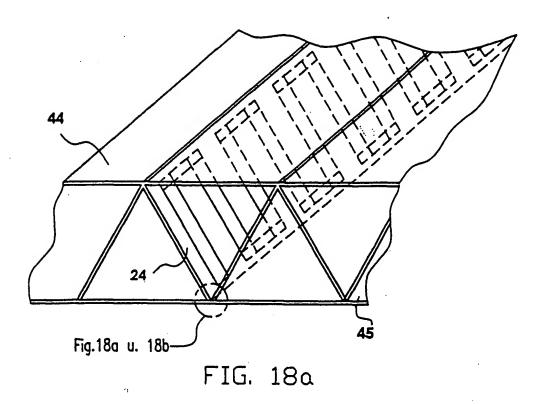
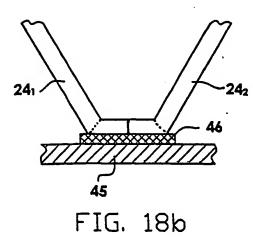
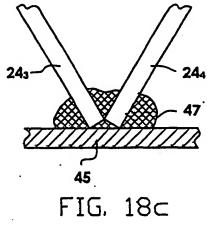


FIG. 17c







#### (12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro



# 

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 21. März 2002 (21.03.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 02/023642 A3

(51) Internationale Patentklassifikation7: 35/34, B28D 5/00, 1/32

[DE/DE]; obere Dorfstrasse 18, 79395 Neuenburg (DE). LAMBRECHT, Armin [DE/DE]; Mühlenweg 10, 79232 March (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP01/09861

H01L 35/32.

(22) Internationales Anmeldedatum:

27. August 2001 (27.08.2001)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

(30) Angaben zur Priorität: 100 45 419.4 14. September 2000 (14.09.2000)

Deutsch

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT FÖRDERUNG DER **ANGEWANDTEN** FORSCHUNG E.V. [DE/DE]; Leonrodstrasse 68, 80636 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (mar für US): NURNUS, Joachim

MAIR & SCHWANHÄUSSER; Maximilianstr. 58, 80538 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): CA, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

(74) Anwalt: GRÜNECKER, KINKELDEY, STOCK-

#### Veröffentlicht:

mit internationalem Recherchenbericht

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts:

30. Januar 2003

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: THERMOELECTRICAL COMPONENT AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung: THERMOELEKTRISCHES BAUELEMENT UND VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to devices for the production of a thermoelectric component, which is of such a form, in terms of the power characteristics of conventional thermogenerators, as to be particularly suitable for low powers and relatively high voltages and economically producible. According to the invention, at least two electrically coupled semiconductor components or a semiconductor component and a metal layer are connected on an insulating substrate, whereby the substrate is a flexible film element. The invention further relates to a method for production of such a thermoelectric component.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Einrichtungen, um ein thermoelektrisches Bauelement zu schaffen, das je nach Bauform in den Leistungsmerkmalen herkömmlicher Thermogeneratoren, insbesondere für kleine Leistungen und relativ hohe Spannungen geeignet ist, und dabei kostengünstig herstellbar ist, und es wird vorgeschlagen, zumindest zwei elektrisch miteinander gekoppelte Halbleiterkomponenten oder eine Halbleiterkomponente und eine Metallschicht auf zumindest einem isolierenden Substrat zu verbinden, wobei das Substrat ein flexibles Folienelement ist; auch wird ein Verfahren zur Herstellung solches thermoelektrischen Bauelementes vorgeschlagen.

PCT/EP 01/09861

A. CLASSII IPC 7	FICATION OF SUBJECT MATTER H01L35/32 H01L35/34 B28D5/00	B28D1/32	
According to	International Patent Classification (IPC) or to both national classific.	atton and IPC	
	SEARCHED	andren ii O	
Minimum do	cumentation searched (classification system followed by classificati	on <b>symbots</b> )	
IPC 7	HO1L B28D		
Documental	ion searched other than minimum documentation to the extent that a	such documents are included. In the fields se	erched
Electronic d	ata bese consulted during the international search (name of data be	se and, where practical, search terms used	)
EPO-In	ternal, PAJ, INSPEC, WPI Data		
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Calegory *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the re-	levant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 554 815 A (OSBORN ROBERT OT 12 January 1971 (1971-01-12)	го)	1-7,11, 13-15, 28,31,
A	column 2, line 18 - line 56; fig	ures 1-7	33-35 8-10,12, 36
х	DE 69 00 274 U (SIEMENS AG) 27 August 1970 (1970-08-27) cited in the application		1,2,7, 10,11, 14,15, 28,33, 35,36
A	the whole document		3-6,12, 13,30,31
		-/	
X Furt	ther documents are listed in the continuation of box C.	Padent family members are listed	I in annex.
° Special or	alegories of cited documents:	"T" later document published after the int	
"A" docurs	ent defining the general state of the art which is not dered to be of particular relevance	or priority date and not in conflict with cited to understand the principle or the invention	
	document but published on or after the international	*X* document of particular relevance; the cannot be considered novel or cannot	claimed invention
"L" docum	ent which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another	involve an inventive step when the d "Y" document of patticular relevance; the	ocument is taken alone
chatic	on or other special reason (as specified) ment referring to an oral disclosure, use, exhibition or	cannot be considered to involve an in document is combined with one or m	nventive step when the lore other such docu-
"P" docum	means ent published prior to the international filing data but than the priority date claimed	ments, such combination being obvid in the art.  *&" document member of the same paten	
Date of the	actual completion of the International search	Date of mailing of the international ed	earch report
7	October 2002	2 1 10. 2002	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
Name and	mailing eddress of the ISA Europeen Patent Office, P.B. 5818 Patentiasn 2 NL - 2280 HV Pilowijk	Authorized officer	
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni,	Rijks, M	•

Intel inel Application No PCT/EP 01/09861

Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Piolevent to delim No.
EP 0 805 501 A (UNION MATERIAL INC) 5 November 1997 (1997-11-05)	1-7,9, 11,13, 28,32, 33,35
the whole document	33,33
US 4 443 650 A (TAKAGI TOSHINORI ET AL) 17 April 1984 (1984-04-17) claims 1-20	1-3,5-7, 11,28,29
PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 04, 31 March 1998 (1998-03-31) -& JP 09 331077 A (ION KOGAKU KENKYUSHO:KK), 22 December 1997 (1997-12-22)	16-18, 21, 25-27, 37-40,42
abstract	19,22,23 24
US 4 184 472 A (BENEDICTO JOHN S J ET AL) 22 January 1980 (1980-01-22)	37–40
the whole document	16,41
EP 0 989 593 A (CANON KK) 29 March 2000 (2000-03-29) paragraph '0279! figure 18	19
US 6 033 974 A (HENLEY FRANCOIS J ET AL) 7 March 2000 (2000-03-07) the whole document 1n particular: column 1, line 14 - line 27 column 1, line 48 - line 67 column 2, line 34 - line 65	22,23
column 10, line 30 - line 46	21,24
WO 98 31056 A (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD ; MAEKAWA NOBUTERU (JP); IOURI MAKSIM) 16 July 1998 (1998-07-16) the whole document	1-16, 28-37
GB 1 006 835 A (HITACHI LTD) 6 October 1965 (1965-10-06) cited in the application the whole document	1-16, 28-36
-/-	
T :	j.
	EP 0 805 501 A (UNION MATERIAL INC) 5 November 1997 (1997-11-05)  the whole document  US 4 443 650 A (TAKAGI TOSHINORI ET AL) 17 April 1984 (1984-04-17) claims 1-20  PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 04, 31 March 1998 (1998-03-31) -& JP 09 331077 A (10N KOGAKU KENKYUSHO:KK), 22 December 1997 (1997-12-22) abstract  US 4 184 472 A (BENEDICTO JOHN S J ET AL) 22 January 1980 (1980-01-22) the whole document  EP 0 989 593 A (CANON KK) 29 March 2000 (2000-03-29) paragraph '0279! figure 18  US 6 033 974 A (HENLEY FRANCOIS J ET AL) 7 March 2000 (2000-03-07) the whole document 1n particular: column 1, line 14 - line 27 column 1, line 48 - line 67 column 2, line 34 - line 65 column 10, line 34 - line 65 column 10, line 34 - line 46  WO 98 31056 A (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD ;NAEKAMA NOBUTERU (JP); louri MAKSIM) 16 July 1998 (1998-07-16) the whole document  GB 1 006 835 A (HITACHI LTD) 6 October 1965 (1965-10-06) cited in the application the whole document

Inh Application No PCT/EP 01/09861

	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the selevant passages	Relevant to claim No.
A	NURNUS J ET AL: "Layered (IV-VI)-(V-VI)-materials for low dimensional thermoelectric structures" EIGHTEENTH INTERNATIONAL CONFERENCE ON THERMOELECTRICS. PROCEEDINGS, ICT'99 (CAT. NO.99TH8407), EIGHTEENTH INTERNATIONAL CONFERENCE ON THERMOELECTRICS. PROCEEDINGS, ICT'99, BALTIMORE, ND, USA, 29 AUG2 SEPT. 1999, pages 704-708, XP002197657 1999, Piscataway, NJ, USA, IEEE, USA ISBN: 0-7803-5451-6 page 704, right-hand column, paragraph 4; figure 7	1-15, 28-36
A	BEYER H ET AL: "Thermoelectric properties of epitaxial PbSrTe and PbSrSe bulk and MQW thin films"  EIGHTEENTH INTERNATIONAL CONFERENCE ON THERMOELECTRICS. PROCEEDINGS, ICT'99 (CAT. NO.99TH8407), EIGHTEENTH INTERNATIONAL CONFERENCE ON THERMOELECTRICS. PROCEEDINGS, ICT'99, BALTIMORE, ND, USA, 29 AUG2 SEPT. 1999, pages 687-695, XP002197658 1999, P1scataway, NJ, USA, IEEE, USA ISBN: 0-7803-5451-6 the whole document	1-15, 28-36
A	EP 0 437 654 A (DAHLBERG REINHARD) 24 July 1991 (1991-07-24) the whole document	1-15, 28-36
A .	WO 94 16465 A (MASSACHUSETTS INST TECHNOLOGY) 21 July 1994 (1994-07-21) the whole document	1-15, 28-36
P,A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 14, 5 March 2001 (2001-03-05) & JP 2000 323760 A (TECHNISCO:KK), 24 November 2000 (2000-11-24) abstract	1-15, 28-36
A	DE 29 29 963 A (HILL PLATTENWERK HERMANN) 12 February 1981 (1981-02-12) the whole document in particular: page 3, paragraph 1 page 5, paragraph 1	16-19,26

Form PCT/ISA/210 (confinuation of second sheet) (July 1902)

International application No.
PCT/EP 01/09861

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)
This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:
1. Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. Claims Nos.:  because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).
Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)
This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See Supplemental Scheet
1. X As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
Remark on Protest The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

Form PCT/ISA/210 (continuation of first sheet (1)) (July 1992)

The International Searching Authority has determined that this international application contains more than one invention or group of inventions, namely:

1. Claims: 1-15, 28-36

Thermoelectric component and method for producing a thermoelectric component.

2. Claims: 16-27, 37-42

Method and device for the separation and transfer of in particular crystalline layered materials.

Information on patent family members

ent.\_\_\_\_\_nel Application No PCT/EP 01/09861

Patent document died in search report		Publication date		Patent temily member(s)	Publication date
US 3554815	A	12-01-1971	BE	647314 A	29-10-1964
	••		CH	413018 A	15-05-1966
			FR	1409754 A	03-09-1965
			GB	1021486 A	02-03-1966
			LÜ	45995 A1	29-10-1964
٠			NL	6404737 A	02-11-1964
DE 6900274	U	27-08-1970	NONE		<del></del>
EP 0805501	A	05-11-1997	JP	3151759 B2	03-04-2001
			JP	8228027 A	03-09-1996
			JP	9181362 A	11-07-1997
			EP	0805501 A1	05-11-1997
			US	6097088 A	01-08-2000
			EP	0795630 A1	17-09-1997
			MO	9713010 A1	10-04-1997
			MO	9713284 A1	10-04-1997
			US	5885345 A	23-03-1999
US 4443650	A	17-04-1984	JP	1059749 B	19-12-1989
			JP	1567422 C	10-07-1990
			JP	57172784 A	23-10-1982
			DE	3214070 A1	04-11-1982
		<del> </del>	68	2097185 A ,B	27-10-1982
JP 09331077	A ·	22-12-1997	NONE		
US 4184472	A	22-01-1980	NONE		
EP 0989593	Α	29-03-2000	JP	2000100678 A	07-04-2000
			JP	2000188269 A	04-07-2000
			EP	0989593 A2	29-03-2000
<del></del>			TW	466626 B	01-12-2001
US 6033974	Α	07-03-2000	US	6291313 B1	18-09-2001
			US	5994207 A	30-11-1999
			US	6284631 B1	04-09-2001
			US	2001026997 A1	04-10-2001
•		•	AU	7685198 A	08-12-1998
			CN	1255237 T	31-05-2000
			EP JP	0995227 A1 2001525991 T	<del>26-</del> 04-2000 11-12-2001
			WO	9852216 A1	19-11-1998
			US	6391740 B1	21-05-2002
					11-01-2000
			US US	6013567 A 2002115264 A1	22-08-2002
			US	2002115264 A1 2002055266 A1	22-08-2002 09-05-2002
			US	6048411 A	11-04-200
			US	6159824 A	12-12-2000
	•		US	5159824 A 5985742 A	16-11-1999
			US	6146979 A	
			US	6013563 A	14-11-2000
					11-01-2000
			US	6010579 A	04-01-2000
			US	6159825 A	12-12-2000
			US	6155909 A	05-12-2000
			US	6245161 B1	12-06-2001
			US	6162705 A	19-12-2000
			. U\$	6290804 B1	18-09-2001

Form PCTASA/210 (patent tamily armex) (July 1992)

information on patent family members

PCT/EP 01/09861

Patent document olted in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 6033974	<u> </u>		US	2002081823	A1	27-06-2002
			US	6413837	B1	02-07-2002
			US		B1	13-02-2001
			US		B1	25-09-2001
			US	2002106870		08-08-2002
			US	6335264		01-01-2002
			US	2002056519	A1	16-05-2002
WO 9831056	A	16-07-1998	RU	2120684	 C1	20-10-1998
			CN	1216162	A	05-05-1999
			CN	1216162	T	05-05-1999
			DE	19880108	C2	07-02-2002
			DE	19880108	TO	01-04-1999
			WO	9831056	A1	16-07-1998
			JP	2000507398	T	13-06-2000
			US	6114052	A	05-09-2000
			RU	2160484	C2	10-12-2000
GB 1006835	Α	06-10-1965	DE	1212607	_	17-03-1966
		·	NL	277320	A	
EP 0437654	A	24-07-1991	EP	0437654	A1	24-07-1991
WO 9416465	Α	21-07-1994	US	5415699	A	16-05-1995
			AU	5124493	A	15-08-1994
			CA	2152772		21-07-1994
			EP	0679289	—	02-11-1995
			JP	8505736	-	18-06-1996
			WO	9416465		21-07-1994
		·	US	5900071	A	04-05-1999
JP 2000323760	A	24-11-2000	NONE			
DE 2929963	A	12-02-1981	DE	2929963	A1	12-02-198

Form PCT/ISA/210 (patent territy armos) (July 1992)

tricel \_\_\_ also Aktenzalcher

		101/21 01/	
A. KLASSI IPK 7	FIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGEMSTANDES H01L35/32 H01L35/34 B28D5/00	B28D1/32	
Nach der Int	ternationalen Patentidassifikation (IPK) oder nach der nationalen Mas	sillication und der IPK	
B. RECHE	RCHIERTE GEBIETE		
Recherchies IPK 7	rter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbol HO1L B28D	e)	
	rte aber nicht zum Mindestprütstoff gehörende Veröffentlichungen, son		
	or internationalen Recherche konsultierte elektronieche Datenbank (Na ternal, PAJ, INSPEC, WPI Data	ime der Dalenbank und evil. verwendele S	испоертта)
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angebe	der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
x	US 3 554 815 A (OSBORN ROBERT OTT 12. Januar 1971 (1971-01-12)	0)	1-7,11, 13-15, 28,31, 33-35
A	Spalte 2, Zeile 18 - Zeile 56; Ab 1-7	b11dungen	8-10,12, 36
X	DE 69 00 274 U (SIEMENS AG) 27. August 1970 (1970-08-27) 1n der Anmeldung erwähnt		1,2,7, 10,11, 14,15, 28,33, 35,36
A	das ganze Dokument 	/	3-6,12, 13,30,31
	itere Veröffentlichungen eind der Fontsetzung von Feld C zu nehmen	X Siehe Arhang Patentfamille	
* Beender *A* Veröffe aber I *E* älteres Anme *L' Veröffe schei ander soll o ausgr *C* Veröff ehre I *P* Veröff	re Kategorien von angegebeen Vertifientlichungen : entlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, nicht als besonders bedeutsem anzusehen ist Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen ide datum veröffentlicht worden ist entlichung, die geeignet ist, einen Prioritäisenspruch zweitelnaft er- nen zu tassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer ern im Recherchenbericht genannten Veröffentlichungsdatum einer ern im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden der die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie selfurt) ernlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, Benutzung, eine Aussielung oder andere Maßnahmen bezieht	<ul> <li>"T" Spätere Veröftentlichung, die nach dem oder dem Prioritätsdatum veröftentlicht Anmeldung nicht kolldist, sondern auf Erfindung zugrundellegenden Prinzips Theorie ängegeben tsl</li> <li>"X" Veröftentlichung von besonderer Bedes lem atten aufgrund dieser Veröftentlichung von besonderer Bedes kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betra "y" Veröftentlichungen dieser Kategorie in diese Verbindung für einen Fachmann</li> <li>"&amp;" Veröftentlichung für einen Fachmann</li> <li>"&amp;" Veröftentlichung für einen Fachmann</li> </ul>	worden ist und mit der zum Versändnis des der oder der ihr zugrundellegenden dung; die beenspruchte Erfindung hung nicht als neu oder auf chief werden tung; die beenspruchte Erfindung all beruhend betrachtet einer oder mehreren anderen Verbindung gebracht wird und nahellegend ist
dem	beanspruchten Priortätsdatum veröffentlicht worden let Abschtusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Re	
	7. Oktober 2002	2 1 10 2002	oper core sold to the total state of the sold st
Name und	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL – 2280 HV Rüswilk	Bevoltmächtigter Bedlensteter	
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Rijks, M	

Formblett PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

PCT/EP 01/09861

C.(Fortset	rung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	1/21 01/03801
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden	Telle Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 805 501 A (UNION MATERIAL INC) 5. November 1997 (1997-11-05)	1-7,9, 11,13, 28,32, 33,35
	das ganze Dokument	33,43
X	US 4 443 650 A (TAKAGI TOSHINORI ET AL) 17. April 1984 (1984-04-17) Ansprüche 1-20	1-3,5-7, 11,28,29
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 04, 31. März 1998 (1998-03-31) -& JP 09 331077 A (ION KOGAKU KENKYUSHO:KK), 22. Dezember 1997 (1997-12-22) Zusammenfassung	16-18, 21, 25-27, 37-40,42
Y A	2.03 dimine) i i d.53 ding	19,22,23 24
X	US 4 184 472 A (BENEDICTO JOHN S J ET AL) 22. Januar 1980 (1980-01-22)	37-40
A	das ganze Dokument	16,41
Υ	EP 0 989 593 A (CANON KK) 29. März 2000 (2000-03-29) Absatz '0279! Abbildung 18	19
Y	US 6 033 974 A (HENLEY FRANCOIS J ET AL) 7. März 2000 (2000-03-07) das ganze Dokument in particular: Spalte 1, Zeile 14 - Zeile 27 Spalte 1, Zeile 48 - Zeile 67 Spalte 2, Zeile 34 - Zeile 65 Spalte 10, Zeile 30 - Zeile 46	22,23
A		21,24
A	WO 98 31056 A (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD ;MAEKAWA NOBUTERU (JP); IOURI MAKSIM) 16. Juli 1998 (1998-07-16) das ganze Dokument	1-16, 28-37
A	6B 1 006 835 A (HITACHI LTD) 6. Oktober 1965 (1965-10-06) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-16, 28-36
	-/	
	1.	

nelee Attenmelchen
PCT/EP 01/09861

	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich enter Angabe der in Betrecht komm	nenden Telle Betr. Anspeuch Nr.
	NURNUS J ET AL: "Layered (IV-VI)-(V-VI)-materials for low dimensional thermoelectric structures" EIGHTEENTH INTERNATIONAL CONFERENCE ON THERMOELECTRICS. PROCEEDINGS, ICT'99 (CAT. NO.99TH8407), EIGHTEENTH INTERNATIONAL CONFERENCE ON THERMOELECTRICS. PROCEEDINGS, ICT'99, BALTIMORE, MD, USA, 29 AUG2 SEPT. 1999, Seiten 704-708, XP002197657 1999, Piscataway, NJ, USA, IEEE, USA ISBN: 0-7803-5451-6 Seite 704, rechte Spalte, Absatz 4; Abbildung 7	1-15, 28-36
A	BEYER H ET AL: "Thermoelectric properties of epitaxial PbSrTe and PbSrSe bulk and MQW thin films" EIGHTEENTH INTERNATIONAL CONFERENCE ON THERMOELECTRICS. PROCEEDINGS, ICT'99 (CAT. NO.99TH8407), EIGHTEENTH INTERNATIONAL CONFERENCE ON THERMOELECTRICS. PROCEEDINGS, ICT'99, BALTIMORE, MD, USA, 29 AUG2 SEPT. 1999, Seiten 687-695, XP002197658 1999, Piscataway, NJ, USA, IEEE, USA ISBN: 0-7803-5451-6 das ganze Dokument	1-15, 28-36
Α .	EP 0 437 654 A (DAHLBERG REINHARD) 24. Juli 1991 (1991-07-24) das ganze Dokument	1-15, 28-36
A	WO 94 16465 A (MASSACHUSETTS INST TECHNOLOGY) 21. Juli 1994 (1994-07-21) das ganze Dokument	1-15, 28-36
P,A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 14, 5. März 2001 (2001-03-05) 8 JP 2000 323760 A (TECHNISCO:KK), 24. November 2000 (2000-11-24) Zusammenfassung	1-15, 28-36
A	DE 29 29 963 A (HILL PLATTENWERK HERMANN) 12. Februar 1981 (1981-02-12) das ganze Dokument in particular: Seite 3, Absatz 1 Seite 5, Absatz 1	16-19,26

Formblett PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Ebet 2) (Juli 1902)

transmattonalee Aktenzeichen PCT/EP 01/09861

Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)
Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen naben (Ponseizung von Punkt 2 auf blatt 1)
Gernäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:
Ansprüche Nr.     well sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
2. Ansprüche Nr. weil sie sich auf Teile der Internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine einnvolle Internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
3. Ansprüche Nr. well es eich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgetaßt sind.
Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)
Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:
The amplitude Monitoring and Indiana and I
siehe Zusatzblatt
Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchengebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
De der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser Internationale Recherchenberteht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
4. Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:
Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs  Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.  X Die Zehlung zusätzlicher Recherchengebühren erloigte ohne Widerspruch.

Formblatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Blatt 1 (1))(Juli 1998)

#### WEITERE ANGABEN

PCT/ISAV 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1-15,28-36

Thermoelektrisches Bauelement und Verfahren zur Herstellung eines Thermoelektrischen Bauelementes

2. Ansprüche: 16-27,37-42

Verfahren und Vorrichtung zum Trennen und Transferieren von insbesondere kristallinen Lagenmaterialien

Angaben zu Veröffontlichungen, die zur seiben Patentfamilie gehören

inten se Aldenzeichen
PCT/EP 01/09861

				PCIZER	
im Recherchenbericht geführtes Patentdokume	nt	Datum der Veröftentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3554815	Α	12-01-1971	BE	647314 A	29-10-1964
			CH	413018 A	15 <b>-</b> 05-1966
			FR	1409754 A	03-09-1965
			GB	1021486 A	02-03-1966
•			LU	45995 A1	29-10-1964
			NL	6404737 A	02-11-1964
DE 6900274	U	27-08-1970	KEINE		
EP 0805501	Α	05-11-1997	JP	3151759 B2	03-04-2001
			JP	8228027 A	03-09-1996
			JP	9181362 A	11-07-1997
			EP	0805501 A1	05-11-1997
			US	6097088 A	01-08-2000
•			EP	0795630 A1	17-09-1997
			WO	9713010 A1	10-04-1997
			WO	9713284 A1	10-04-1997
	<del> </del>		US	5885345 A	23-03-1999
US 4443650	Α	17-04-1984	JP	1059749 B	19-12-1989
			JP	1567422 C	10-07-1990
			JP	57172784 A	23-10-1982
	٠		DE	3214070 A1	04-11-1982
			GB	2097185 A ,B	27-10-1982
JP 09331077	A	22-12-1997	KEIN	E	
US 4184472	A	22-01-1980	KEIN	E	
EP 0989593	Α	29-03-2000	JP	2000100678 A	07-04-2000
			JP	2000188269 A	04-07-2000
			EP	0989593 A2	29-03-2000
			TW	466626 B	01-12-2001
US 6033974	Α	07-03-2000	us	6291313 B1	18-09-2001
•			US	5994207 A	30-11-1999
			US	6284631 B1	04-09-2001
			US	2001026997 A1	04-10-2001
			AU	7685198 A	08-12-1998
			CN	1255237 T	31-05-2000
			EP	0995227 A1	26-04-2000
			JP	2001525991 T	11-12-2001
	•		NO.	9852216 A1	19-11-1998
			US	6391740 B1	21-05-2002
			บร	6013567 A	11-01-2000
			UŞ	2002115264 A1	22-08-2002
			US	2002055266 A1	09-05-2002
			US	6048411 A	11-04-2000
			US	6159824 A	12-12-2000
			US	5985742 A	16-11-1999
•			US	6146979 A	14-11-2000
			US	6013563 A	11-01-200
			US	6010579 A	04-01-200
			US	6159825 A	12-12-200
			US	6155909 A	05-12-200
			110	6245161 B1	12-06-200
			US		
			US US	6162705 A 6290804 B1	19-12-200 18-09-200

Formblett PCT/ISA/210 (Anhang Patenflamille)(Juli 1992)

Angeben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inte \_\_ alea Aldenzelchen PCT/EP 01/09861

im Recherchenbericht Ingeführtes Paterridokument		Datum der Veröffentlichung	Mitgiled(er) der Patentfamilie		Detum der Veröffentlichung	
US	6033974	A		US	2002081823 A1	27-06-2002
				US	6413837 B1	02-07-2002
				US	6187110 B1	13-02-2001
				US	6294814 B1	25-09-2001
				ŪŠ	2002106870 A1	08-08-2002
				ÜŠ	6335264 B1	01-01-2002
				ÜŠ	2002056519 A1	16-05-2002
WO	9831056	Α	16-07-1998	RU	2120684 C1	20-10-1998
				CN	1216162 A	05-05-1999
				CN	1216162 T	05-05-1999
				DE	19880108 C2	07-02-2002
				DE	19880108 TO	01-04-1999
				WO	9831056 A1	16-07-1998
	•			JP	2000507398 T	13-06-2000
		•		US	6114052 A	05-09-2000
				RU	2160484 C2	10-12-2000
GB	1006835	· A	06-10-1965	DE	1212607 B	17-03-1966
				NL	277320 A	
EP	0437654	A	24-07-1991	EP	0437654 A1	24-07-1991
WO	9416465	Α	21-07-1994	US	5415699 A	16-05-1995
				AU	5124493 A	15-08-1994
				CA	2152772 A1	21-07-1994
				EP	0679289 A1	02-11-1995
				JP	8505736 T	18-06-1996
				MO	9416465 A1	21-07-1994
				US	5900071 A	04-05-1999
JP	2000323760	A	24-11-2000	KEI	NE	
DE	2929963	A	12-02-1981	DE	2929963 A1	12-02-1981

# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

□ BLACK BORDERS
□ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
□ FADED TEXT OR DRAWING
□ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
□ SKEWED/SLANTED IMAGES
□ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
□ GRAY SCALE DOCUMENTS
□ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
□ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

# IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.